

退火处理对梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金组织及力学性能的影响

赵 朔¹, 侯文韬¹, 郝玉琳¹, 刘玉敬², 张来昌², 李述军¹, 杨 锐¹

(1. 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 辽宁 沈阳 110016)

(2. School of Engineering, Edith Cowan University, Perth, Australia, WA 6027)

摘 要: 利用电子束逐层熔化(Additive manufacture-electron beam melting, AM-EBM)快速成型技术制备了孔型结构沿水平方向呈梯度分布的 Ti-6Al-4V 合金, 研究了退火处理对梯度多孔材料组织以及力学性能的影响。结果表明, 该梯度多孔材料孔壁组织为 α' 片层组织, 片层之间有少量的 β 相; 其有效抗压强度、弹性模量为各均匀组分强度与模量的权重平均值。梯度多孔材料各层界面处容易产生应力不均, 导致强度降低。在 950 °C 退火处理 1 h 后, α 相片层明显粗化, 孔梁塑性提高, 但有效弹性模量和抗压强度略有降低。

关键词: 梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金; 退火组织; 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)S1-195-05

多孔材料具有轻质、弹性模量低、能量吸收性好等特点, 作为人体硬组织替代材料, 在生物医学领域有巨大的潜在应用价值^[1,2]。现今应用最广泛的医用钛合金为 Ti-6Al-4V 合金, 致密的 Ti-6Al-4V 合金弹性模量远高于人体骨骼, 容易产生应力屏蔽效应, 使周围骨组织逐渐萎缩甚至消融。具有高孔隙率的 Ti-6Al-4V 合金克服了以上缺点。同时, 增大的比表面积提高了植入体与细胞间的结合力, 开放的孔型结构有助于体内组织液流动, 为成骨细胞的长入和水分养料的传输提供了空间和渠道, 促进了受损组织的愈合^[3,4]。

力学方面, 植入体在长期服役过程中除了承载人体自身重量, 还要抵抗运动过程中突然冲击带来的损伤, 这就要求人造多孔材料在具有较高强度的同时具有好的能量吸收性能^[5,6]。研究表明, 传统方法的制备的多孔材料无法兼理想的孔隙率, 强度以及能量吸收性能。因此, 为了使多孔材料同时具有以上提到的这些性能, Li^[7]等人设计了密度呈层状分布的梯度多孔材料模型, 通过优化孔隙尺寸、孔型形状以及相对密度, 可以获得同时具有高孔隙率和高强度的网状多孔材料。按照此理论, 可以根据不同部位骨骼的受力情况, 设计出相应的多孔替代材料。

电子束逐层熔化快速成型技术(AM-EBM)可以用于设计和制备孔型结构复杂的钛合金多孔材料^[8-11]。

利用 EBM 技术, 制备出以菱形十二面体为单元的三层块状 Ti-6Al-4V 合金, 使其同时具有高强度和低弹性模量等特点。抗压强度和弹性模量分别为各均匀组分强度与模量的权重平均值。与此同时, 由于电子束的微区快速熔化和快速冷却的特点, EBM 方法制备的 Ti-6Al-4V 合金组织为针状的 α' 马氏体相与极少量的 β 相, 为淬态组织^[12]。由于马氏体为快冷组织, 具有较大的内应力和较低的韧性, 在实验过程中常表现为脆性断裂。在压应力下, 一旦有微裂纹萌生, 会迅速扩展成为宏观的变形带, 不利于植入体在人体中长期的服役。选用 EBM 方法制备三层块状多孔 Ti-6Al-4V 合金作为研究对象, 观察和测试不同温度退火的显微组织与性能, 讨论孔梁显微组织与梯度多孔材料力学行为的关系。

1 实 验

1.1 梯度 Ti-6Al-4V 合金的制备

本实验所用粉末原料为 Ti-6Al-4V ELI 医用合金粉末, 粉末成球状, 平均粒度为 50 μm , 成分(质量分数)为: 6.04%Al, 4.05%V, 0.013%C, 0.07%Fe, 0.13%O, 低于 0.005%的 N 和 H, 余量为 Ti。

利用 Arcam (A1) 型电子束逐层熔化金属成型 (EBM) 设备定向打印出以菱形十二面体为单元的三

收稿日期: 2016-12-14

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(“863”计划)(2015AA033702); 国家重点研发计划(2016YFC1102601); 国家自然科学基金项目(51271182, 51631007); 国家重点基础研究发展计划项目(“973”计划)(2012CB619103, 2012CB933902)

作者简介: 赵 朔, 女, 1988 年生, 博士生, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-23971962, E-mail: szhao14b@imr.ac.cn

层多孔材料, 各层的相对密度分别为: 0.81, 0.68, 0.59 g/cm³, CAD 模型如图 1 所示。

1.2 热处理制度及实验方案

对 EBM 方法制备的梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金进行退火处理, 退火制度为: 750、850、950 °C, 分别保温 1 h 后空冷, 另对 950 °C 退火后样品做进一步的 500 °C 时效 4 h 处理。用 INSTRON-5582 力学试验机对热处理后的样品进行抗压性能测试, 抗压盘下压速率为 1.8 mm/min。在压缩试验过程中, 用录像机实时记录多孔材料的宏观断裂情况。用 Zeiss Axiovert 200MAT 金相显微镜和 LEO supra 35 扫描电镜 (SEM) 对合金的显微组织进行观察。

2 结果与讨论

2.1 退火态梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金的显微组织

由 EBM 技术制备的层状多孔 Ti-6Al-4V 合金的孔梁金相显微组织如图 2 所示。从图中可以看出: 制备的多孔合金以针状的 α' 马氏体相和 β 相为主, α' 片层之间为极细的 β 相。这种组织在电子束 (或激光) 增材制造工艺中较为常见, 主要由于在样品生长过程中, β 相从高温快速冷却, 来不及通过扩散相变产生 α 相, 而是得到 α' 相和亚稳的 β 相。

图 3 所示为梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金经不同温度退火处理后的孔梁 SEM 照片。图 3a 所示退火前的组织形貌, 属于典型的“淬态组织”, α' 相内弥散着细小的 β 相, 大块的残留的 β 相为平行排列的细针状组织, 长度为 10 μm 左右。从图 3b~3e 可以看出多孔 Ti-6Al-4V 合金随着退火温度的升高发生了组织与相的转变: Ti-6Al-4V 在较低温度 750 °C 退火后 (见图 3b), α 相



图 2 孔梁截面金相组织

Fig.2 OM images of struts of EBM Ti-6Al-4V meshes

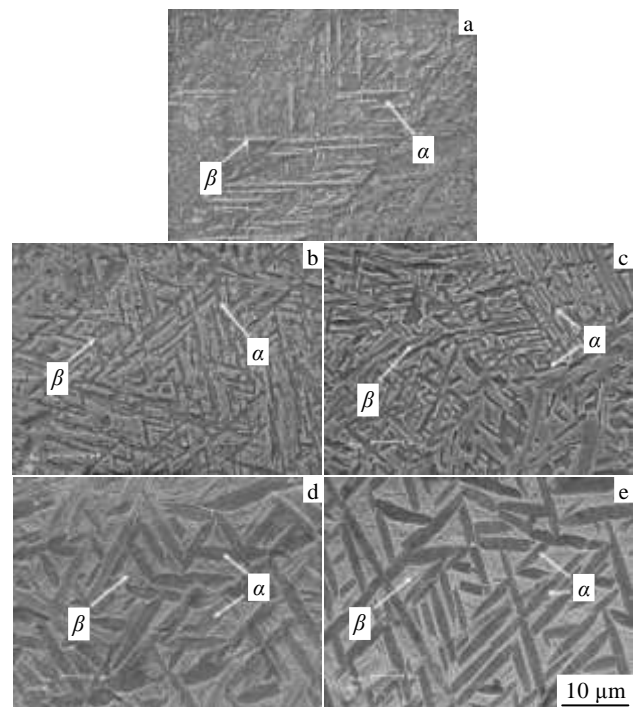


图 3 750~950 °C 退火后 Ti-6Al-4V 多孔材料孔梁的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of annealed struts of EBM Ti-6Al-4V meshes at 750~950 °C: (a) untreated, (b) 750 °C, (c) 850 °C, (d) 950 °C, and (e) 950 °C+500 °C/4 h

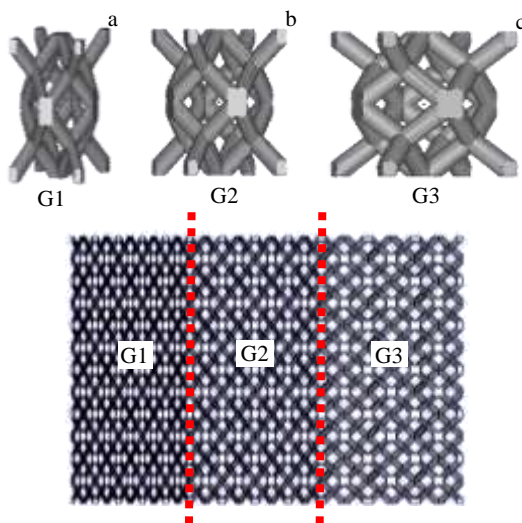


图 1 层状多孔结构设计模型图

Fig.1 CAD model views of graded meshes

与 β 相片层都发生了宽化, 但组织形态仍为针状组织。随着退火温度的增高, 在 850 °C 退火时, 相邻 β 相片层聚集长大。 α 相也长大, 并且部分发生了等轴化 (图 3c)。随着退火温度的进一步升高到 950 °C, β 相继续长大, 并且内部析出次生 α 相, α 相出现了明显的相界, 组织为典型的 $\alpha+\beta$ 魏氏体组织。950 °C 保温空冷后的多孔 Ti-6Al-4V 合金在 500 °C 时效 4 h 后, 次生 α 相有略微的增厚, 合金组织为粗大的魏氏体组织。

2.2 退火态梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金的力学性能

退火态与原始态的梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金的压缩名义应力-应变曲线如图 4 所示。可以看出, 原始态的与经过热处理的梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金的应力-应

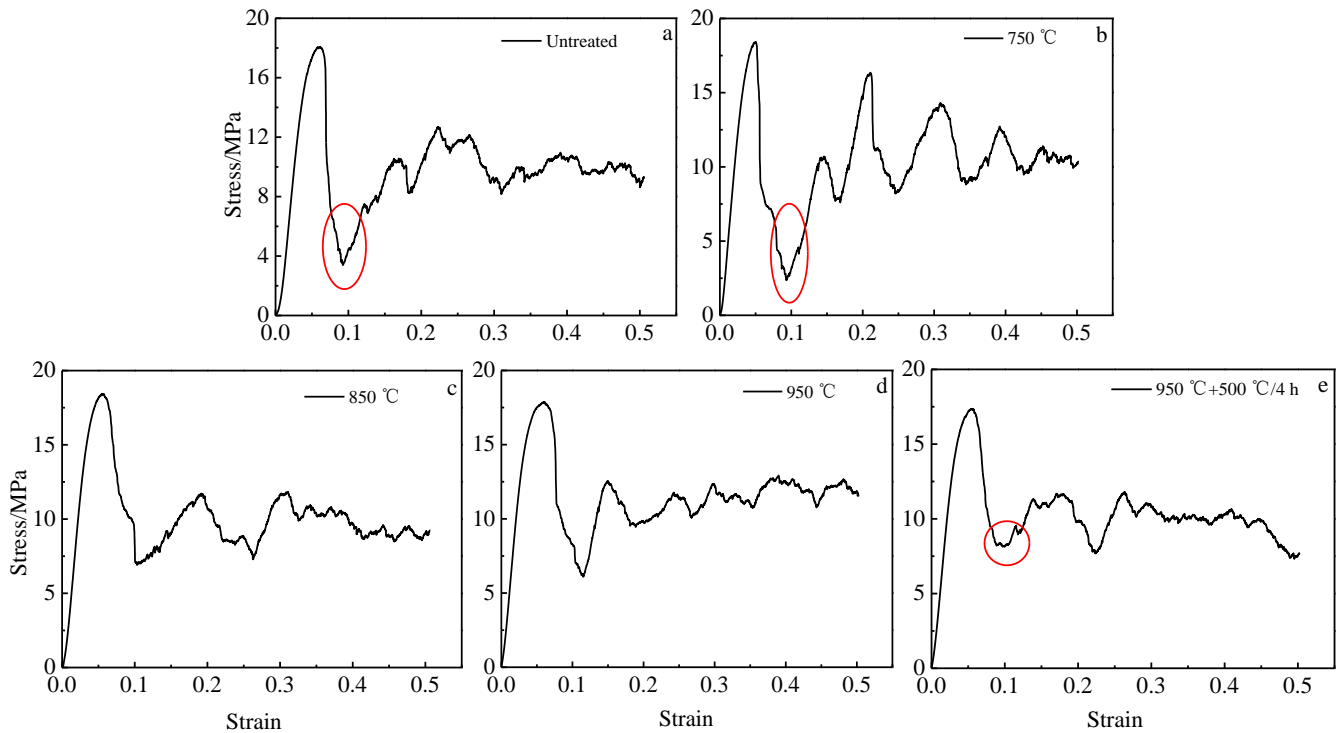


图 4 750~950 °C退火梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金压缩应力应变曲线

Fig. 4 Compression nominal stress-strain curves of Ti-6Al-4V graded meshes after different temperatures annealing: (a) untreated, (b) 750 °C, (c) 850 °C, (d) 950 °C, and (e) 950 °C+500 °C/4 h

变曲线都分为 3 个阶段：弹性变形阶段，随着弹性变形的增大逐渐达到所承受应力最大值；紧接着是一个应力剧烈波动的平台阶段；最后是多孔材料密实化过程。而平台阶段应力剧烈波动是脆性泡沫状多孔材料的典型特征。本研究中，名义应力-应变曲线中表现不同的是，原始态的和经 750 °C 退火处理的梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金的应力随着应变增加迅速增大，但达到抗压极限后，应力迅速降低。在应力最大值与应力平台区之间有一个明显的应力落差，此时的应力值接近为 0。750 °C 退火后的梯度合金尤为明显。而 950 °C 退火处理后的多孔材料在应力峰值与应力平台区中间并没有明显的落差，应力由最大值缓慢的逐渐的过渡到应力平台区。同时，从图 4 中还可以观察到，随着热处理温度的增加，应力平台区的波动剧烈程度依次降低。

不同温度退火的梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金的力学性能如表 1 所示。可以看出：热处理前后抗压强度变化并不明显，原始状态为 18.15 MPa，750 °C 退火处理后的合金强度略有上升，为 18.57 MPa。随着退火温度升高，抗压强度逐渐降低，950 °C 退火加 500 °C 时效的抗压强度仅为 17.43 MPa。对于多孔合金而言，通常将平台应力定义为屈服强度， σ_{pl} 为应变变量在 20%~40% 之间的应力平均值。从表 1 中可以看出，850 °C 退火处理的 σ_{pl} 要高于原始态的和经 950 °C 退火

表 1 不同温度热处理后梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金力学性能
Table 1 Mechanical properties of Ti-6Al-4V meshes after different temperatures annealing

Temperature/°C	σ_{max}/MPa	σ_{pl}/MPa	E/GPa
Untreated	18.15	10.47	5.18
750	18.57	11.29	5.69
850	18.51	11.32	5.65
950	17.98	10.03	5.48
950+500/4 h	17.43	9.88	5.32

处理的梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金，而经过 950 °C 退火加 500 °C 时效的样品 σ_{pl} 最低，仅为 9.88 MPa。退火处理对梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金的弹性模量影响很小，随着退火温度升高，弹性模量逐渐减小，但要大于未经热处理样品的弹性模量。

2.3 退火态梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金的压缩变形行为

选取 750 和 950 °C 退火后的梯度多孔样品进行原位压缩实验，用录像机时时记录样品在压应力下的变形过程。图 5a~5e 记录了 750 °C 退火处理后的梯度多孔样品压缩过程中的变形方式。图 5a 为样品在自由状态下的原始高度，随着加载的进行，可以看出，在变形的开始阶段图 5b，样品并没有发生明显的弹性变形。当进行到图 5c 的变形阶段时，在高密度区域突然出现与加载方向呈 45° 的平直的变形带。随着抗压盘的向下移动，变形带发生大角度偏折，扩展到中密度区（图 5d），

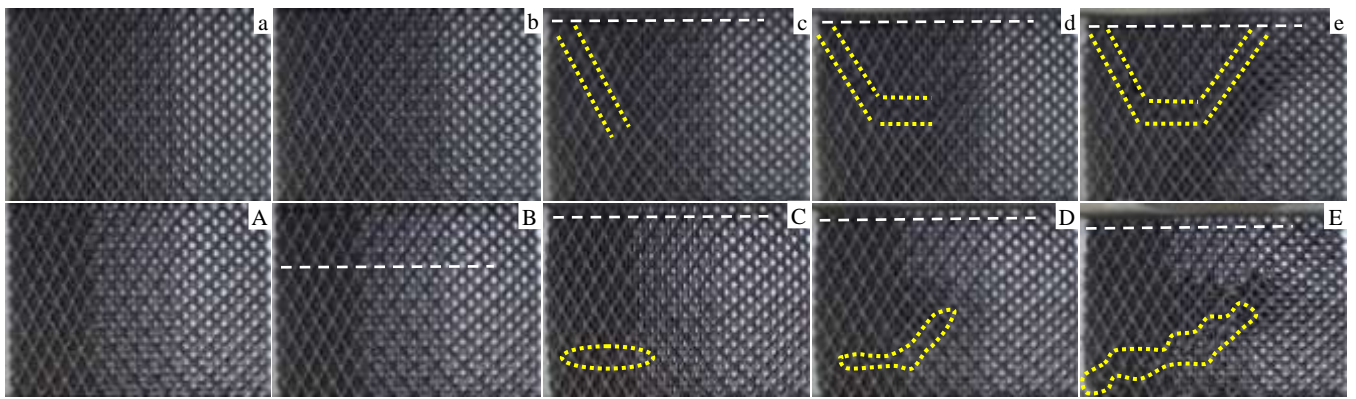


图 5 750 和 950 °C 退火梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金的压缩过程录像

Fig.5 Images of the Ti-6Al-4V graded meshes after 750 °C (a~e) and 950 °C (A~E) annealed at different strains during the compression, recorded in video

最后又发生大角度偏折扩展到样品低密度区（图 5e）。可以看出，750 °C 退火处理后的样品在压应力下容易形成平直的变形带，使样品发生瞬间崩塌式的断裂。

图 5A~5E 为 950 °C 退火处理后样品压缩变形过程，图 5A 为样品的原始高度。可以看出，在裂纹萌生以前的阶段，样品在纵向方向上发生整体的协调变形（图 5B），变形量要远远大于 750 °C 退火样品。继续压缩时，同样首先在高密度区萌生裂纹，但断裂带垂直于压缩方向（图 5C），随着压缩的进行，断裂带缓慢的蜿蜒屈曲的扩展到整个样品（图 5D、5E），使样品纵向方向发生均匀的塑形形变。

2.3 退火处理与梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金力学性质之间的关系

EBM 方法制备的 Ti-6Al-4V 合金属于马氏体 $\alpha+\beta$ 型钛合金，由于含有较少的 β 稳定元素（V 含量只有 4%），稳定系数只有 0.27，淬态 β 相的数量较少。因此，为了使强度与塑性有良好的配合，通常通过退火工艺，使 Ti-6Al-4V 合金发生组织转变，退火态合金力学性能的变化，可以用合金的显微组织与退火温度的关系解释。Li^[7] 等人研究发现梯度多孔材料整体所承受的应力为各部分均匀结构应力的总和，而等效模量和强度则可以表示为均匀孔型结构模量和强度的权重平均值，可以用简单的 Voight 模型解释。

$$E_{\text{eff}}=E_1f_1+E_2f_2 \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{eff}}=\sigma_1f_1+\sigma_2f_2 \quad (2)$$

研究中发现，在变形的过程中，不同的两层之间沿着界面存在着应力的不连续分布，这使得理论值与实验值之间存在着较大差异。现可以通过 2 种途径避免应力的不连续分布。一种方法是通过调节各层之间体积分数或孔的结构形态，从结构力学的角度来设计

较为稳定的结构。另一种方法是通过调节梯度多孔材料的显微组织，提高基材的韧性，使整个梯度材料在压应力下均匀的发生协调变形。

由于 EBM 方法制备的工件在生长过程中冷却速率较高，类似于传统的淬火工艺， β 相无法发生扩散相变，只能形成亚稳的 α' 相，合金的自由能较高，处于热力学不稳定状态。弥散的 β 相以网状分布在 α' 相界上，材料内部存在着较大的内应力，容易产生应力集中，导致沿片层组织开裂。退火处理使 Ti-6Al-4V 合金内部的组织结构发生变化，提高材料的热力学稳定性。750 °C 退火，消除合金内应力的同时，使相界处弥散的 β 相发生聚合，形成片状的 β 相组织。淬态组织中 α' 相片层的取向差较小，当位错经过弥散的 β 相时，通过 E. Orowan 绕过机制绕过 β 相颗粒，阻力相对较小。而 750 °C 退火时， α 相界处形成位向差较大的 β 相片层组织，为了各相之间协调变形，必须发生多滑移或者交滑移，位错相互交割，大大提高了材料的变形难度。这也解释了 750 °C 退火的合金强度要大于淬态组织的强度。同时，相比于 α/α 相界，位错塞集更容易发生在 α/β 相界，产生应力集中，使 750 °C 退火后样品更容易发生脆性开裂。

提高退火温度， β 相发生聚合，尺寸逐渐增大。 β 相的转变及体积含量的变化对 Ti-6Al-4V 合金力学性能有显著的影响。实验中，经高温退火处理，材料的塑性提高，但强度下降。从孔梁的断口可以看出（图 6），750 °C 退火的孔梁断口发白亮，表面较平坦（图 6a, 6b），有明显的撕裂棱，韧窝很浅。而 950 °C 退火的孔梁断口表面起伏较大，有较深、较大的韧窝，这些较深、较大的韧窝与多孔材料在压缩断裂过程中体现出较好的塑性相对应。

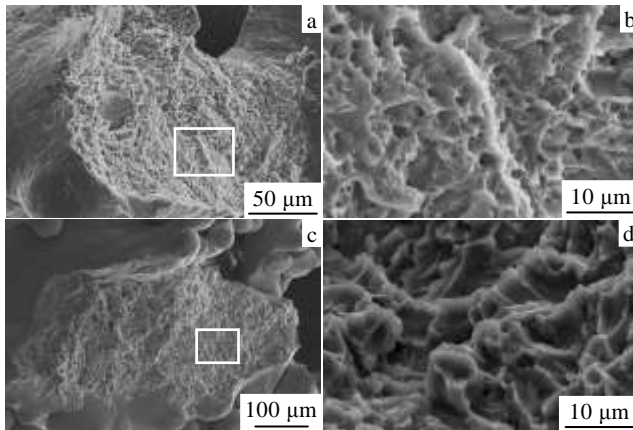


图 6 750 和 950 °C 退火梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金孔梁的断面形貌

Fig.6 Fracture surface of the struts of meshes after 750 °C (a,b) and 950 °C (c, d) annealing

3 结 论

1) EBM 方法制备的梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金组织为针状的 α' 相马氏体组织, 有极少量的 β 相。

2) 750 °C 退火后, 合金具有较高的强度, 但是塑性较差, 整体失效过程为崩塌式的断裂失效。而经 950 °C 退火处理后, 梯度多孔 Ti-6Al-4V 合金强度略有降低, 但失效方式为缓慢的逐步的失效。

3) 提高退火温度, 通过生成稳定的魏氏体组织, 可以实现梯度多孔材料强度与韧性的较好匹配。

Influence of Annealing Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Graded Structure Ti-6Al-4V Alloys

Zhao Shuo¹, Hou Wentao¹, Hao Yulin¹, Liu Yujing², Zhang Laichang², Li Shujun¹, Yang Rui¹

(1. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. School of Engineering, Edith Cowan University, Perth, Australia, WA 6027)

Abstract: Graded Ti-6Al-4V reticulated meshes with different porosities in Materise software were fabricated by additive manufacturing using the electron beam melting (AM-EBM). The effects of annealing temperature on the microstructure and mechanical properties of these samples were studied. The results show that the strut microstructure is dominated by thin α' martensite platelets and minimal β phase. The effective Young's modulus and strength are the weighted average of the moduli and strength of each constituent. There is stress discontinuity along the interface between the two different layers which cause the reduction of strength. Annealed at 950 °C for 1 h, α platelets are thicker and the plasticity of struts is improved; at the same time the effective elastic modulus and compressive strength are slightly reduced. After annealing treatment graded Ti-6Al-4V meshes achieve the optimal mechanical performance.

Key words: graded Ti-6Al-4V reticulated meshes; annealed microstructure; mechanical property

Corresponding author: Li Shujun, Ph. D., Professor, Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-83978841, E-mail: shjli@imr.ac.cn

参考文献 References

- [1] Heintl P, Rottmair A, Körner C *et al. Adv Eng Mater*[J], 2007, 9(5): 360
- [2] Murr L E, Gautan S M, Medina F *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2010, 527(7): 1861
- [3] Levine B. *Adv Eng Mater*[J], 2008, 10(9): 788
- [4] Chen Liangjian(陈良建), Zhang Sihui(张思慧), Li Yimin(李益民) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(4): 749
- [5] Meyers M A, Chen P Y, Lin Y M *et al. Prog Mater Sci*[J], 2008, 53(1): 1
- [6] Greiner C, Oppenheimer S M, Dunand D C. *Acta Biomater*[J], 2005, 1(6): 705
- [7] Li S J, Zhao S, Hou W T *et al. Adv Eng Mater*[J], 2016, 18(1): 34
- [8] Murr L E, Gaytan S M, Medina F *et al. Phil Trans R Soc A*[J], 2010, 368(1917): 1999
- [9] Murr L E, Amato K N, Li S J *et al. J Mech Behav Biomed Mater*[J], 2011, 4(7): 1396
- [10] Li S J, Xu Q S, Wang Z *et al. Acta Biomater*[J], 2014, 10(10): 4537
- [11] Zhao S, Li S J, Hou W T *et al. Mater Technol*[J], 2016, 31(2): 98
- [12] Wang Zhe(王哲), Zhang Jun(张钧), Li Shujun(李述军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(S): 161