

热处理对 Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb 合金超弹性的影响

麻西群, 于振涛, 牛金龙, 余 森, 程 军

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 研究了不同热处理条件下近 β 钛合金 Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb 板材的超弹性行为及变形过程。结果表明: 合金在固溶及固溶时效后均具有一定的超弹性行为, 而相变点以上固溶后合金具有最佳的超弹性, 同时应力诱发的马氏体体积分数最多。而固溶处理后时效析出的 ω 相和细小的 α 相却阻碍应力诱发马氏体的形成, 导致合金弹性和塑性降低。

研究还发现, 对合金施加适当的预变形能够提高其超弹性。

关键词: 钛合金; 热处理; 超弹性; 应力诱发马氏体

中图分类号: TG146.2*3

文献标识码: A

文章编号: 100-185X(2016)06-1588-05

亚稳 β 钛合金是目前国内外热点研究的新一代无毒性致敏性元素 (Ni、V) 的生物医用钛合金外科植入材料, 也是未来应用潜力最大的一类生物医用钛合金。这类钛合金除了具有比其他传统医用钛合金优良的生物相容性、高强度、高塑性和易于达到与人体骨弹性模量 (10~30 MPa) 的匹配以外^[1,2], 最新研究发现, 它还可抑制骨质疏松促进新骨重建, 以及通过弯曲等变形方法恢复或改善某些植入器械特殊部位的弹性模量, 提高外科医生手术时的可操作性^[3-5]。而作为一种新型智能材料, 目前也已被应用到新一代眼镜架、牙弓丝、心脏起搏器、涡轮式热动机、管接头、胸罩金属线等各种弹性元器件及高精尖领域。已有研究表明^[6-7], Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb 合金具有一定的形状记忆效应。在生物医用领域, 超弹性可能比形状记忆效应更有价值^[8], 例如: 利用合金的超弹性制作的血管支架或导线安全性和保护性更高。目前超弹性亚稳 β 钛合金的研究主要集中在不同热处理对合金弹性恢复率及变形诱发 α'' 马氏体的影响方面, 而对超弹性合金的实际变形过程缺乏系统地研究。因此, 本实验采用原位扫描拉伸加载-卸载的方法观察并研究 Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb 合金, 研究分析热处理对合金不同阶段变形过程中的超弹性和应力诱发马氏体的影响规律。

1 实 验

试验材料为冷轧态 Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb 合金板材, 厚度为 0.4 mm, 其相变点为 725 °C。采用线切割法以轧制方向切取试样, 试样示意图如图 1 所示。采

用氩气保护法对合金进行不同温度的热处理, 热处理工艺如表 1 所示。采用 OLMPUS 光学显微镜观察合金的显微组织及晶粒尺寸, X 射线衍射仪 (D8 ADVANCE) 分析了合金的相变, 同时对合金进行力学性能检测获得板材的屈服强度, 以便于用应力控制法测试合金的超弹性。

采用原位拉-拉循环加载扫描法观察试样在变形过程中的组织变化。拉-拉循环加载试验采用应力控制, 同时根据 Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb 合金的超弹性测试规律及其拉伸曲线^[9], 第 1 循环次数的应力控制值在 250~410 MPa, 随后循环应力值以每循环次数 30~100 MPa 进行增加, 经弹性和塑性变形直至试样最终断裂。

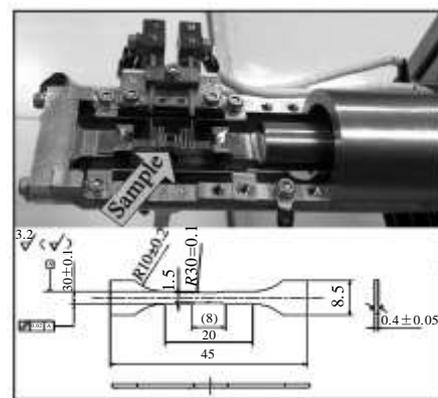


图 1 原位扫描拉伸加载-卸载试验装置及试样示意图

Fig.1 Diagram of in situ cyclic loading and unloading test apparatus with SEM observation and the samples

收稿日期: 2015-06-18

基金项目: 陕西省工业科技攻关项目 (2015GY160); 科技部国际科技合作项目 (2014DFA30880); 科技支撑计划 (2012BAI18B02)

作者简介: 麻西群, 女, 1981 年生, 高级工程师, 西北有色金属研究院生物材料研究所, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86222297, E-mail: maxiqun23@126.com

表 1 Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb 合金板材的热处理

Table 1 Heat treatment of Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb alloy sheets

Sheet No.	Heat treatment
1#	710 °C, 1 h, AC
2#	750 °C, 1 h, AC
3#	820 °C, 1 h, AC
4#	750 °C, 1 h, AC +350 °C, 1 h, AC
5#	750 °C, 1 h, AC +510 °C, 1 h, AC

2 结果与讨论

2.1 合金板材的金相显微组织

图 2 为 Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb 合金热轧板材经不同热处理的显微组织。710~820 °C 固溶处理后合金板材的组织全部为等轴态组织,且平均晶粒尺寸从 8~52 μm , 如图 2a、2b 和 2c 所示。而经固溶时效后的显微组织中析出了第二相。表 2 为合金板材在不同热处理时的强度及组织,表中显示低温时效形成的新相为 ω 相, 510 °C 时效形成的相为 α 相, 如图 3 所示, 这与前期研究结果相同^[10], 只是 α 相的尺寸明显较小, 处于开始形成阶段, 还未长大成宽大的板条状。

2.2 合金板材的超弹性行为

不同热处理工艺下合金的应力-应变曲线如图 4 所示。合金在不同热处理条件下弹性阶段均展示出线性超弹性变形, 且弹性恢复应变至少在 1%~2%。在低应变下, 合金展示了完全的超弹性行为, 随着应力的不断增

加, 即对应的拉伸应变增加, 合金表现出不可恢复的塑性应变。与时效态相比, 不同固溶处理温度和循环次数下, 合金具有较好的弹性变形和塑性变形, 如图 4a、4b、4c 所示。其中 750 °C 固溶处理后, 第 30 循环周次后合金的弹性变形范围最大, 塑性也较好。而随着固溶温度的升高, 弹性变形较差, 塑性更好。

由图 4d、4e 可见, 合金在加载卸载过程中循环周次明显减少, 超弹性明显较差, 根据应力应变曲线中超弹性的特征^[11], 图 4d 中说明第 3 循环加载-卸载条件下, 合金发生了少量的塑性变形, 而在第 4 至第 8 循环加载-卸载后, 合金仍出现了超弹性, 这说明预变形或冷加工可以提高合金的超弹性性能。司乃潮研究组的结果也表明^[12], NiTiCr 形状记忆合金的超弹性与预变形有着密切的关系, 预变形可以使合金内部产生一种细小而高度形变的板条状马氏体变体, 当这种变体体积增大到一定程度时, 母相强度提高, 从而也极大地提高了合金的超弹性。同时, T. Takagi 的研究结果也表明^[13], 一定的预变形可以改变 TiNiNb 合金的 A_s 和 A_f , 这就使得合金在室温下将具有良好的超弹性行为。而对于亚稳 β 钛合金而言, Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb 合金在变形过程中也易形成变形马氏体^[9], 因此, 通过一定的预变形完全可以提高合金的超弹性。但是, 预变形对该类合金的影响规律还有待于进一步地探索和研究。

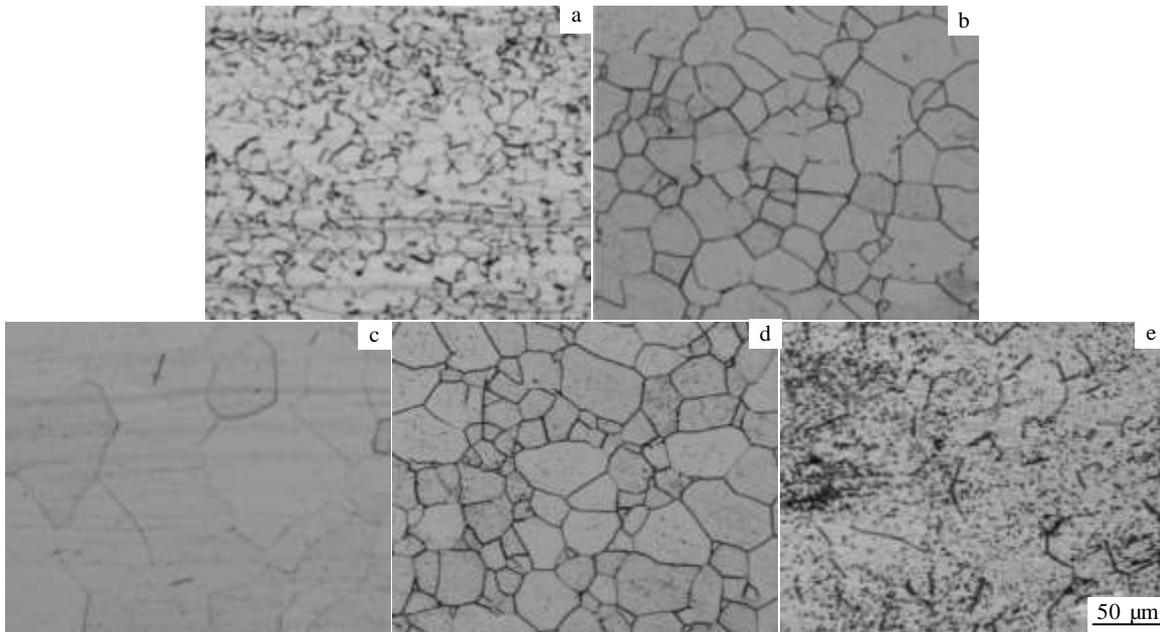


图 2 不同热处理下 TLM 合金板材的显微组织

Fig.2 OM micrographs of TLM alloy sheet with different heat treatments: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, (d) 4#, (e) 5#

表 2 Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb 合金板材的组织及强度

Table 2 Microstructures and mechanical properties of Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb alloy sheets

Sheet No.	Yield strength/MPa	Microstructure
1#	380	$\beta+\alpha$
2#	350	$\beta+\alpha''$
3#	330	$\beta+\alpha''$
4#	530	$\beta+\alpha''+\omega$
5#	680	$\beta+\alpha$

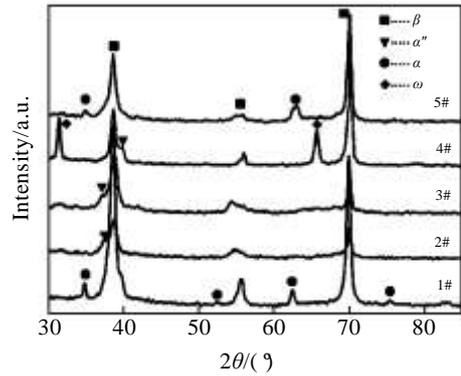


图 3 不同热处理条件合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the alloys with different heat treatments

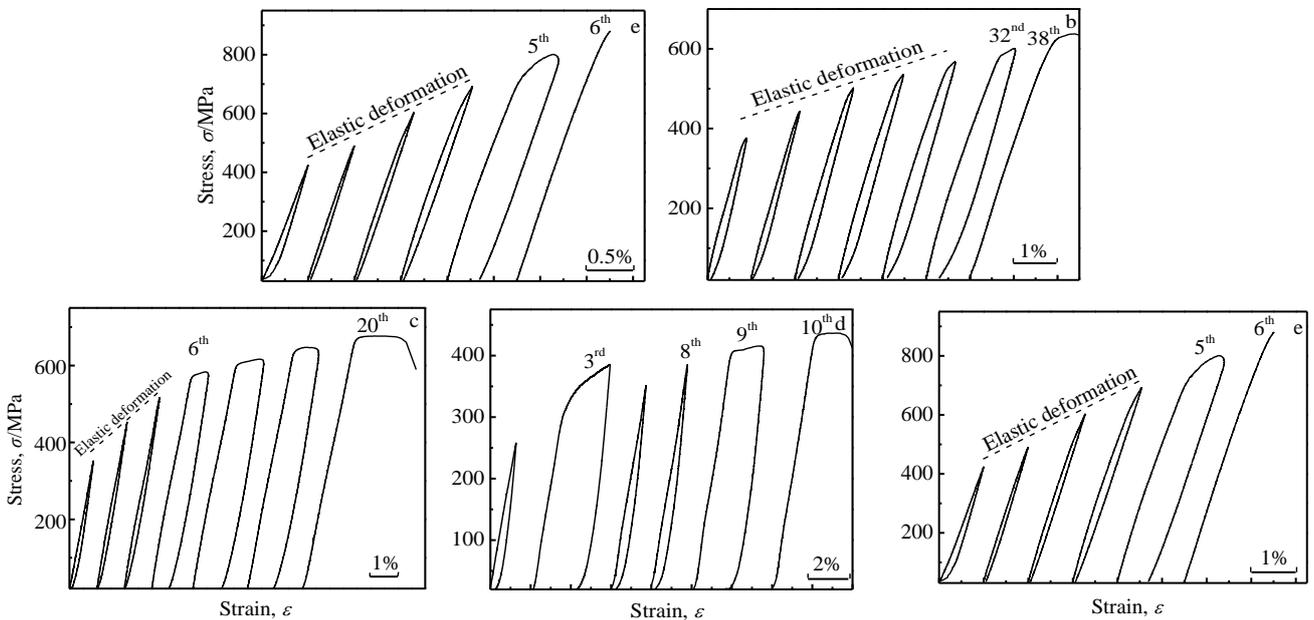


图 4 TLM 合金板材加载-卸载应力-应变曲线

Fig.4 Stress-strain curves of TLM alloy sheet with different heat treatments: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, (d) 4#, and (e) 5#

2.3 合金板材的弹性-塑性-断裂过程

合金在加载和卸载过程中，其弹性变形、塑性变形和断裂时的组织如图 5 所示。图 5a 中的整个变形阶段，没有发现应力诱发马氏体转变的产生，而直接在晶粒内部产生垂直于拉伸方向的裂纹，随着晶粒内部裂纹的不断增长和长大，合金最终断裂。在相交点上，进行固溶处理的合金板材，在合金弹性变形阶段，晶粒内部形成了大量的应力诱发马氏体，如图 5b、5c 所示，塑性变形阶段，晶界开始形成微裂纹，随着变形的进一步进行，应力诱发的马氏体开始发生扭曲和拉断，最终合金发生了塑性断裂。

合金经固溶和低温短时效处理后，由于合金时效生成了少量且更为细小的 ω 颗粒增强相，使得合金在弹性加载过程中，组织中只有少量的应力诱发 α'' 马氏体生成，这是由于等温 ω 颗粒相从某种程度上阻碍了应力诱发马氏体的发生，如图 5d 所示，而在塑性变形阶段，应力诱发马氏体的形成和长大仍是发生塑性变形的主要方式，但较固溶处理后的应力诱发马氏体明显减少，合金的塑性急剧下降。随着时效温度的升高，析出相尺寸大且数量多，大大阻碍了应力诱发马氏体的产生，导致合金最终发生脆性断裂，但在断裂区仍可见少量的应力诱发马氏体产生。

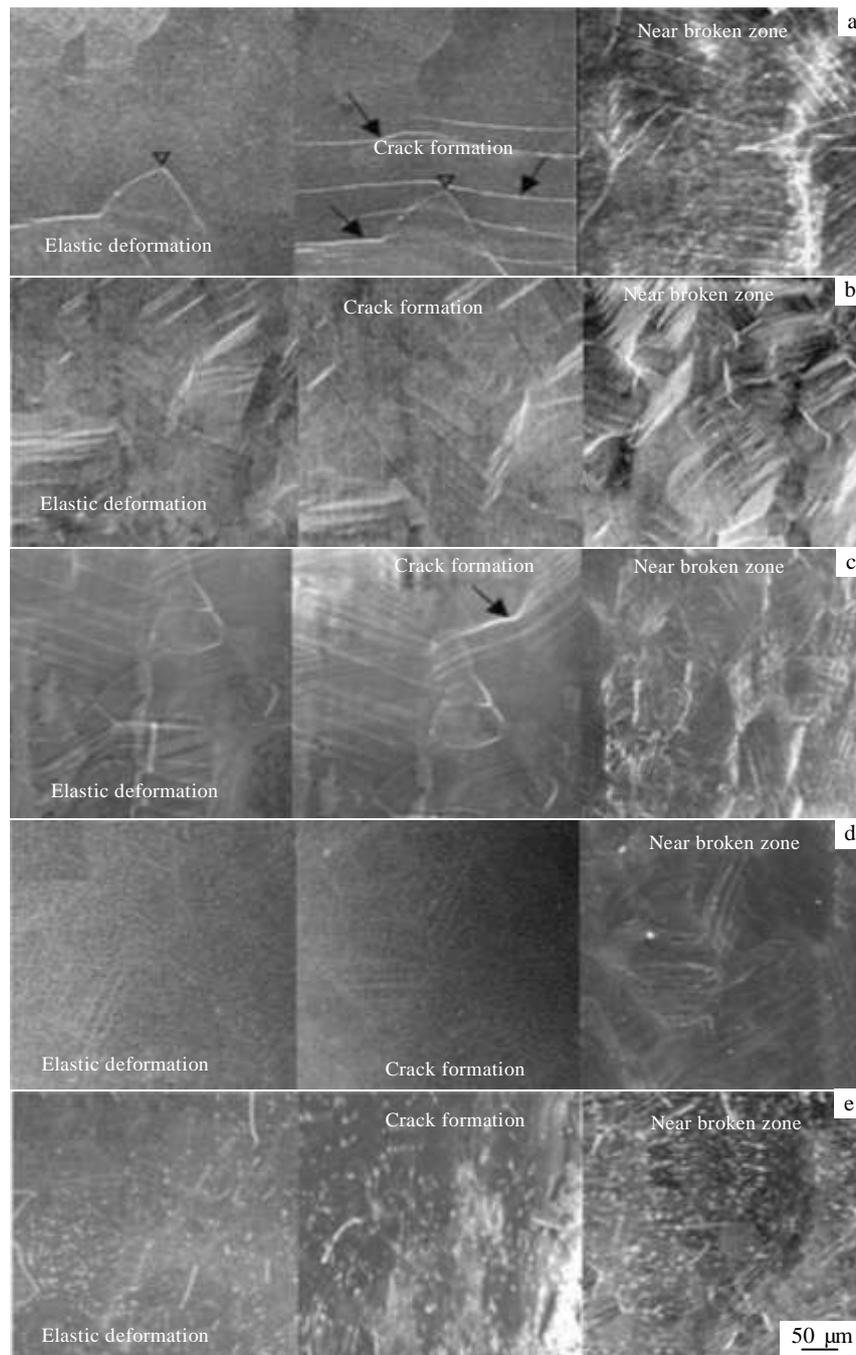


图 5 TLM 合金板材加载-卸载过程中的弹性变形-塑性变形-断裂时的原位 SEM 照片

Fig.5 In situ SEM images of TLM alloy sheet during loading-unloading tensile test : (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, (d) 4#, and (e) 5#

3 结 论

1) Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb 合金在固溶及固溶时效后均具有一定的超弹性行为, 尤其是 750 °C 固溶 1 h 后, 合金具有最佳的超弹性, 且此时应力诱发马氏体转变体积分数最多。而时效析出的 ω 相和细小的 α 相

却阻碍应力诱发马氏体的形成, 导致合金弹性和塑性降低。

2) 作为一种亚稳 β 钛合金, 施加一定的预变形可以改善或提高合金的超弹性。

参考文献 References

- [1] Rho J Y, Tsui T Y, Pharr G M. *Biomaterials*[J], 1997, 18: 1325
- [2] Sumitomo N, Noritake K, Hattori T *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2008, 19: 1581
- [3] Niinomi M, Nakai M. *International Journal of Biomaterials*[J], 2011, 2011: 10
- [4] Nakai M, Niinomi M, Zhao X F *et al.* *Materials Letters*[J], 2011, 65: 688
- [5] Zhao X L, Niinomi M, Nakai M *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2011, 7: 3230
- [6] Yu Zhentao, Wang Gui, Ma Xiqun *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 513-514: 233
- [7] Chen Ning, Song Xiping, Li You *et al.* *Proceedings of the 12th World Conference on Titanium*[C]. Beijing: Science Press, 2011: 2164
- [8] Auricchio F. *International Journal of Solids and Structures*[J], 1997, 34(27): 3601
- [9] Ma Xiqun, Yu Zhentao, Han Yong *et al.* *Rare Metals*[J], 2012, 31(4): 318
- [10] Ma Xiqun(麻西群), Han Yong(憨 勇), Yu Zhentao(于振涛). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41: 1535
- [11] Grosdidier T, Philippe M J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 291: 218
- [12] Si Naichao(司乃潮), Zhao Peigen(赵培根), Si Songhai(司松海) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报) [J], 2009, 19(4): 695
- [13] Takagi T, Sutou Y, Kainuma R. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*[J], 2006, 76B(1): 179

Effect of Heat Treatment on Superelasticity in Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb Alloy

Ma Xiqun, Yu Zhentao, Niu Jinlong, Yu Sen, Cheng Jun

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Superelastic behavior and deformation process of a near beta Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb alloy sheet under different heat treatments were investigated. The results show that the alloy has a certain superelasticity after the solution treatment and aging treatment, which is the best after solution treatment above the phase transition temperature, and at the same time the maximum volume fraction of the stress induced martensite is observed. But both the precipitated ω phase and the fine α phase after solution treatment and aging treatment hinder the formation of the stress induced martensite, decreasing the elasticity and the plasticity. It is also found that the proper predeformation on the sheets could improve superelasticity of the alloy.

Key words: titanium alloy; heat treatment; superelasticity; stress induced martensite

Corresponding author: Ma Xiqun, Senior Engineer, Biomaterial Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86222297, E-mail: maxiqun23@126.com