

近 β 型 TLM 钛合金细径薄壁管材力学行为研究

车永平^{1,2}, 田宇兴¹, 张亚峰¹, 汶斌斌¹, 刘春潮¹, 于振涛^{1,2}

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 利用冷轧与中间退火获得近 β 型 TLM 钛合金细径薄壁管材, 并通过 OM、XRD、SEM 及拉伸试验对合金与相/组织相关的力学行为进行研究。结果表明: 冷轧组织由 β 相和应力诱发马氏体 ($\text{SIM}\alpha'$) 组成, 表现出强烈的非线性弹性变形行为; 单 β 相的退火组织具有与应力诱发马氏体相变相关的“双屈服”行为。冷轧组织中的 $\text{SIM}\alpha'$ 相及复杂的变形亚结构与其非线性弹性行为相关, 而并没有给予塑性明显的贡献。尽管退火态组织经冷轧后塑性大幅降低, 但两种组织均为韧性断裂, 表明 TLM 合金较宽的塑性调控范围使其具有深度冷变形加工的潜力。

关键词: β 钛合金; 力学行为; 相转变; 弹性变形; 应力诱发马氏体

中图分类号: TG146.2³

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)04-0923-05

随着材料科学与临床医学的发展, 管腔内支架治疗已成为现代医学中具有广阔发展前景的微创治疗技术^[1]。对于管腔内金属支架, 要求良好的生物相容性之外, 优异的力学相容性是支架在病变部位完成其功能的重要保证, 主要体现在足够的径向支撑力和良好的轴向柔顺性, 即要求材料具有强度与模量的合理匹配^[2]。

研究表明^[3], 尽管不锈钢和钴铬合金的强度可以满足管腔支架径向支撑力的要求, 然而较高的弹性模量 (210~230 GPa) 导致了支架柔顺性和贴附性降低, 使得该类支架对较大曲度的管腔适应性减小。镍钛合金因其可逆相变引发的形状记忆效应和超弹性在支架领域已得到广泛应用^[4], 然而有研究报道镍元素对人体有潜在的致敏性及致癌性^[5]。尽管存在金属化合物状态和表面钝态保护膜的作用, 植入体在长期人体环境中经体液侵蚀后有害重金属离子析出将引起生物体不良反应。另外, 铁基和镁基合金的可降解支架材料在降解速率可控性方面以及降解后大量离子溶入人体造成的影响尚无全面评价^[6,7]。因此, 新型支架材料的选择与开发已成为近 20 年来国内外的研究热点。传统钛及其合金因其良好生物相容性、抗蚀性及高比强度已成功用于硬组织替代与牙齿修复; 而且不含毒性元素、高强度低模量的新型 β 钛合金成为近年来生物医用钛合金材料在硬组织替代领域的重要研究方向^[8-10]。对于软组织修复治疗, 传统医用钛合金和新

型低模量 β 钛合金有限的冷成形性能使得需要精深度加工的管腔支架用细径薄壁管材的制备成为难点。如果在冷成形中突破塑性低的局限, 具有良好生物力学相容性的此类新型 β 钛合金将成为管腔内支架材料新的选择。

基于 d 电子合金设计及 Mo 当量原理开发的近 β 型 TLM (Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn, 质量分数, %) 合金是一种新型多功能生物医用钛合金^[11,12]。前期研究表明^[11,13], 该合金固溶处理后伸长率高达 40%。在 $\alpha+\beta$ 两相区时效处理后, 强度达到 900 MPa, 相比于典型的高强度低模量钛合金 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr^[8] 和 Ti-24Nb-4Zr-8Sn^[9], 仍然具有很高的塑性, 室温伸长率超过 20%。与此同时, 时效处理态合金的弹性模量不高于 80 GPa, 与 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 相当。根据前期研究结果, 不同的热处理工艺使得该合金达到高强度的同时有可控的弹性模量; 综合力学性能保证介入支架具有轴向柔顺性, 兼具足够的径向支撑力。更为重要的是合金优良的塑性有利于管腔支架用细径薄壁管材的加工成形。

本实验通过冷轧结合中间退火获得 TLM 合金细径薄壁管材, 并对合金相组成、微观组织以及力学行为进行研究, 为其在管腔金属支架领域的应用提供科学数据及理论支持。

1 实验

收稿日期: 2015-04-09

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2012CB619102); 国家科技支撑计划项目 (2012BAI18B02); 科技部国际合作项目 (2014DFA30880); 未央区科技计划项目 (201313, 201312)

作者简介: 车永平, 男, 1988 年生, 硕士, 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: cheyongpingcyp@126.com

采用 0 级海绵 Ti, 纯 Zr 条(99.7%), 纯 Sn 条(99.9%), 纯 Mo 粉(99.8%)和 Nb53Ti47 中间合金, 按照 TLM 合金名义成分进行配料、压制电极, 经两次真空自耗电弧炉熔炼得到成分均匀的合金铸锭。铸锭经扒皮、锻造、机械加工、包套挤压、斜轧穿孔和多道次冷轧, 获得 $\Phi 8.0 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ 的小管径管坯。

采用 LD-8 型三辊冷轧机按照一定的工艺参数进行轧制, 利用 SK-6-12 型真空管式电阻炉进行中间退火, 得到 $\Phi 5.0 \text{ mm} \sim 4.0 \text{ mm}$ 的合金管材。金相法测得 TLM 合金相变点为 $690 \text{ }^\circ\text{C}$; 选用退火温度为 $750 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 60 min, 氩气保护下循环水冷却。利用 PMG-3 型金相显微镜对管材组织进行观察; 利用 D8Advance X 射线衍射仪进行相组成分析; 在 INSTRON5985 型万能试验机上进行力学性能测试, 其中以应变仪记录弹性变形应力-应变曲线; 利用 JSM-6460 型扫描电镜对拉伸断口形貌进行分析。

2 结果与讨论

2.1 微观组织与相组成

通过冷轧与中间退火获得 $\Phi 5.0 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 、 $\Phi 4.5 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ 和 $\Phi 4.0 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ 3 种规格的 TLM 合金管材, 其横截面金相组织示于图 1, X 射线衍射谱示于图 2。冷轧态管材组织由 β 相等轴晶组成(图 1a 和 1b), X 射线衍表明同时含有冷变形中产生的应力诱发 α' 马氏体 (SIM α') (图 2a 和 2b)。经相变点以上退火后, $\Phi 5.0 \text{ mm}$ 和 $\Phi 4.0 \text{ mm}$ 管材的平均晶粒尺寸分别为 30 和 20 μm (图 1c 和 1d), 组织转变为单一 β 相 (图 2c 和 2d)。

冷轧过程中, 尽管变形量控制在中等范围 25%~30%, 原始等轴 β 晶粒并未发生严重变形, 晶粒仅仅在轧制方向略有拉长, 这从组织层面表明合金的深度变形潜力。类似于亚稳 β 钛合金^[8,14], TLM 合金在冷变形中同样出现 SIM α' 相; 这表明具有单一 β 相的 TLM 合金中应力诱发相变的临界应力值低于合金屈服点。冷轧态组织中的 α' 在高温退火中完全转变为 β 相; 与此同时, 原有 β 组织发生静态回复, 使得晶界合并造成晶粒长大或者通过亚结构重排而形成小尺度亚晶^[15]。尽管合金经过多道次冷轧与高温退火, 晶粒统计显示冷轧态与退火态管材的晶粒尺寸在 20~35 μm 的可控范围内。组织观察与相组成分析表明, 在循环水冷却条件下, TLM 合金中的 β 稳定元素将高温 β 相完全保留至室温, 同时 M_s 点降低到室温以下, 这有利于以可逆马氏体相变为基础的超弹性行为的实现^[15]。

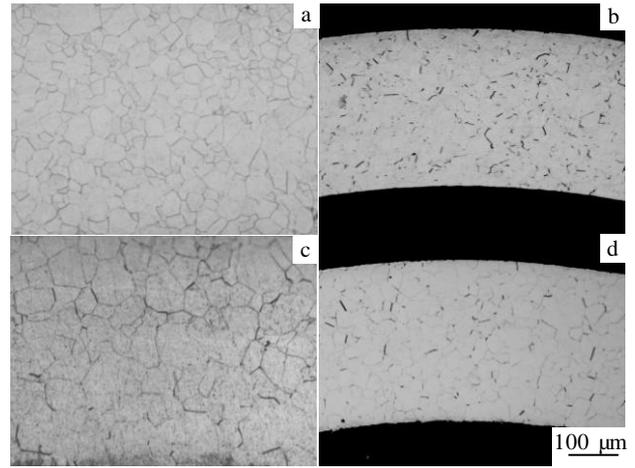


图 1 冷轧态与退火态 TLM 钛合金细径管材的金相组织
Fig.1 Optical micrographs of TLM alloy tubes: (a) cold rolled, $\Phi 5.0 \text{ mm}$; (b) cold rolled, $\Phi 4.0 \text{ mm}$; (c) annealed, $\Phi 5.0 \text{ mm}$; (d) annealed, $\Phi 4.0 \text{ mm}$

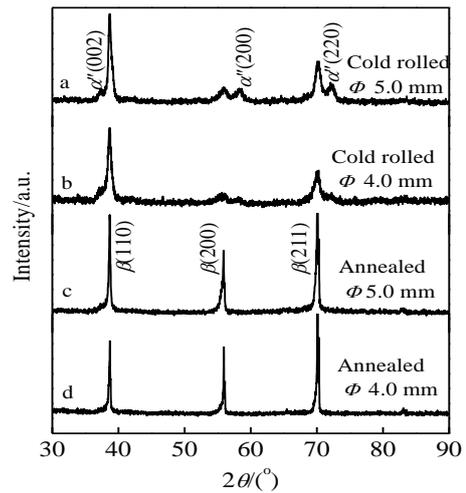


图 2 冷轧态与退火态 TLM 合金管材的 X 射线衍射谱
Fig.2 XRD patterns of TLM alloy tubes after cold rolling or annealing

2.2 弹性变形行为

对冷轧态与退火态管材进行室温拉伸试验, 获得应力-位移曲线示于图 3。退火态组织表现为明显的“双屈服”行为, 其中第一屈服点对应 SIM α' 相的产生^[8,14]。对于不同规格的细径管材, 道次变形量及退火过程中组织回复程度的不同使得 β 晶粒尺寸和屈服应力存在差别。冷轧态组织的应力-位移曲线未表现出“双屈服”行为, 而是快速持续硬化。

图 4 所示为管材在弹性变形阶段的应力-应变曲

线。冷轧态管材表现为明显的非线性弹性变形行为(图 4a), 即弹性阶段并不完全符合经典的 Hooke 定律。对于 3 种外径的 TLM 合金管材, 在应力约 240 MPa 时均偏离线弹性, 远低于其屈服应力值。这种非线性弹性行为使得此类多功能 β 钛合金的弹性应变进一步增大^[8,9]; 对于 TLM 合金, 冷轧细径管材的弹性应变均达到 3%。然而, 对于退火态组织, 除了由 $\text{SIM}\alpha''$ 可逆相变表现的伪弹性外, 其线弹性应变仅为 0.6% (图 4b)。

对于近 β 型 TLM 合金, 单一 β 相退火组织的伪弹性行为与马氏体可逆转变相关, 这一观点已在其它合金中得到证实^[16]; 本作者认为该合金冷轧组织 ($\beta+\alpha''$) 表现出的非线性弹性行为与预变形诱发的 α'' 相及变形组织相关。Niinomi 等人^[17]提出, Ti-30Nb-10Ta-5Zr 合金的非线性弹性可以看作是弹性与塑性变形的综合, 他们认为不同取向晶粒的弹性变形是连续发生的, 弹性限度较小的晶向首先发生滑移, 在整体上表现为非线性特征。Hao 等人^[9]认为 Ti-24Nb-4Zr-8Sn 合金的非线性很可能源于外加应力下的晶格错动。然而, 对于本研究中的 TLM 合金, 只有冷轧态组织 ($\beta+\alpha''$) 表现为强烈的非线性弹性。Kuramoto 等人^[18]认为冷轧态 GumMetal 的非线性弹性源于冷轧过程中复杂变形组织的形成; 尽管这一观点并不被普遍认同, 但是合金组织状态与相组成确实一定程度上影响弹性行为的改变^[19]。由于合金成分与组织状态的差别, 多功能 β 钛合金的超弹性及非线性弹性行为至今还没有统一的认识。对于 TLM 合金的冷轧组织, 本作者认为, 在外加应力下, 预变形诱发的 α'' 相的存在及复杂的变形亚结构将影响 $\text{SIM}\alpha''$ 的再次产生, 从而影响非线性弹性行为的出现。

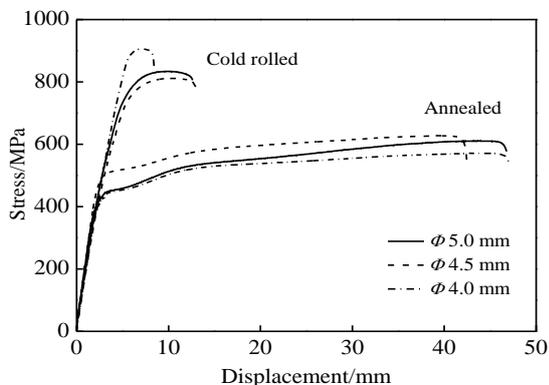


图 3 冷轧态与退火态 TLM 合金细径管材拉伸应力-位移曲线
Fig.3 Stress-displacement curves of the cold rolled and the annealed TLM alloy tubes with small diameters

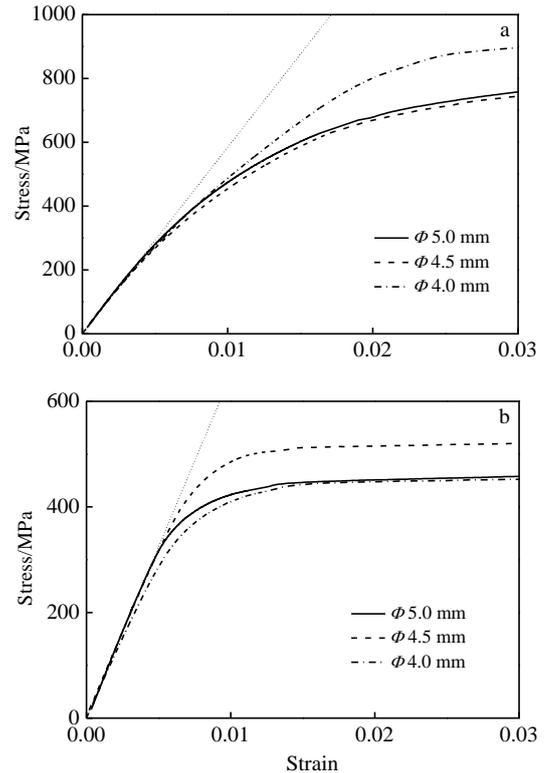


图 4 冷轧态与退火态 TLM 合金细径管材应力-应变曲线
Fig.4 Stress-strain curves of the cold rolled (a) and the annealed (b) TLM alloy tubes with small diameters

2.3 塑性变形行为

TLM 合金退火态组织具有良好的冷加工性能, 组织分析表明其塑性变形机制主要为位错滑移; 同时, $\text{SIM}\alpha''$ 的产生导致二次屈服出现 (图 3)。对于冷轧态管材, 金相显示仅为等轴 β 晶粒, XRD 表明存在少量 $\text{SIM}\alpha''$ 相, 其塑性行为明显不同于退火态单 β 相组织。相比于退火态 β 相的屈服应力 500~550 MPa, 冷轧态屈服应力大幅提高至 700~900 MPa, 同时断后伸长率从 29%~37%降低至 7%~9%。由此可见, 冷轧组织中预变形诱发的 α'' 相并没有给予塑性明显的贡献, 而其作用主要体现在非线性弹性行为的出现 (图 4a); 快速的应变硬化及较低的塑性可能源于变形亚结构对位错滑移的阻碍。

尽管冷轧导致合金塑性大幅降低, 但是室温拉伸曲线、试样颈缩及宏观杯锥状断口均反映出合金仍然为韧性断裂。对冷轧态和退火态管材的拉伸断口进行 SEM 观察 (图 5): 冷轧态断口韧窝分布不均, 局部区域存在平整的断面 (图 5a); 选区高倍观察发现, 这种平整的断面依然有形成韧窝的趋势 (图 5b)。退火态断口特征为韧窝均匀分布 (图 5c), 选取高倍 SEM

显示等轴韧窝的拉长与撕裂行为 (图 5d)。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。

2.4 力学性能

TLM 合金细径薄壁管材的力学性能列于表 1。由于冷轧变形量及退火回复程度的不同, 管材强度 (σ_b) 与伸长率 (δ) 有较大差异; 而相同状态管材的弹性模量 (E) 变化不大。管材退火后的断后伸长率大幅提高, 表明 TLM 管材较宽的塑性调控范围以及可深度冷变形加工的潜力; 退火后管材的弹性模量均比冷轧态提高了 5~8 GPa。已有研究表明^[17], α' 相较 β 相弹性模量低; TLM 合金冷轧产生的 $SIM\alpha'$ 在退火中完全转变为 β 相, 导致弹性模量略有升高。值得指出的是, 与实体棒材相比, 管材在拉伸变形时发生较大的径向收缩, 一方面使其塑性提高, 另一方面由应力-应变曲线获得的弹性模量相对减小。总体而言, 近 β 型 TLM 钛合金优良的塑性有利于管腔支架用细径薄壁管材的加工成形, 并且经过不同的热处理工艺可实现力学行为及性能调控^[11,12]。

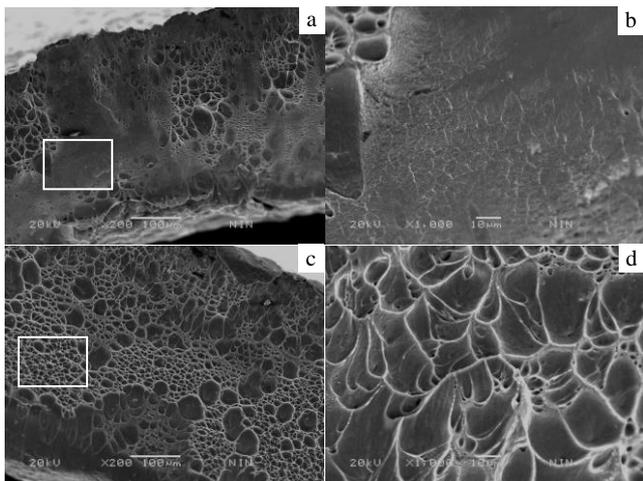


图 5 冷轧态与退火态 TLM 合金细径管材拉伸断口 SEM 形貌
Fig.5 SEM images of fracture surface of TLM alloys tubes with diameter of 5 mm: (a) cold rolled and (b) its enlarged part; (c) annealed and (d) its enlarged part

表 1 TLM 合金细径薄壁管材的力学性能

Table 1 Properties of TLM alloy tubes with small diameters

Size	State	σ_b /MPa	E /GPa	δ /%
$\Phi 5.0$ mm $\times 0.5$ mm	Cold rolled	838	56	9
	Annealed	607	64	37
$\Phi 4.5$ mm $\times 0.4$ mm	Cold rolled	810	55	7
	Annealed	625	60	29
$\Phi 4.0$ mm $\times 0.3$ mm	Cold rolled	885	56	8
	Annealed	570	64	33

3 结 论

1) 通过冷轧与中间退火获得近 β 型 TLM 钛合金细径薄壁管材; 冷轧组织 ($\beta+SIM\alpha'$) 表现出强烈的非线性弹性变形行为, 而退火组织 (单 β 相) 具有与应力诱发马氏体相变相关的“双屈服”行为。

2) 冷轧组织中 $SIM\alpha'$ 相及复杂的变形亚结构与其非线性弹性行为相关, 而并没有给予塑性明显的贡献。

3) 尽管退火态组织经冷轧后塑性大幅降低, 伸长率分别为 29%~37% 和 7%~9%, 但 2 种组织均为韧性断裂, 表明 TLM 合金较宽的塑性调控范围使其具有深度冷变形加工的潜力。

参考文献 References

[1] Sigwart U, Puel J, Mirkovitch V *et al.* *New England Journal of Medicine*[J], 1987, 316: 701

[2] Yu Zhentao(于振涛), Zhang Minghua(张明华), Yu Sen(余 森). *China Association for Medical Devices Industry* (中国医疗器械信息)[J], 2012, 18(7): 1

[3] Niinomi M. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2002, 33: 477

[4] Cwikiel W, Willen R, Stridbeck H *et al.* *Radiology*[J], 1993, 187: 667

[5] Köster R, Vieluf D, Kiehn M *et al.* *The Lancet*[J], 2000, 356(9245): 1895

[6] Xu Wenli(徐文利), Wu Jingyao(吴竞尧), Tan Lili(谭丽丽) *et al.* *Materials Review* (材料导报)[J], 2012, 26(1): 75

[7] Zheng Yufeng(郑玉峰), Liu Bin(刘 彬), Gu Xuenan(顾雪楠). *Materials Review* (材料导报)[J], 2009, 23(1): 1

[8] Kuroda D, Niinomi M, Morinaga M *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 243(1-2): 244

[9] Hao Y L, Li S J, Sun S Y *et al.* *Acta Biomaterials*[J], 2007, 3(2): 277

[10] Cai S, Daymond M R, Ren Y *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 562: 172

[11] 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

[12] Kent D, Wang G, Yu Z T *et al.* *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2011, 4: 405

[13] Luo Lijuan(罗丽娟), Zhou Lian(周 廉), Yu Zhentao(于振涛). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料工程)[J], 2006, 35(5): 787

[14] Takahashi E, Sakurai T, Watanabe S *et al.* *Materials Transactions*[J], 2002, 43(12): 2978

- [15] Tian Yuxing(田宇兴), Li Shujun(李述军), Hao Yulin(郝玉琳) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2012, 48(7): 837
- [16] Sakaguchi N, Niinomi M, Akahori T *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2005, 25: 363
- [17] Niinomi M, Akahori T, Nakai M. *Materials Science and Engineering C*[J], 2008, 28: 406
- [18] Kuramoto S, Furuta T, Hwang J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 442: 454
- [19] Talling R J, Dashwood R J, Jackson M *et al. Acta Materialia*[J], 2009, 57: 1188

Mechanical Behavior of Near β -Type TLM Titanium Alloy Tube with Small Diameter and Thin Wall

Che Yongping^{1,2}, Tian Yuxing¹, Zhang Yafeng¹, Wen Binbin¹, Liu Chunchao¹, Yu Zhentao^{1,2}

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

(2. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Near β -type TLM titanium alloy tubes with small diameter and thin wall were fabricated by a combination of cold rolling and intermediate annealing. The mechanical behaviors related to the phases and microstructures were studied using optical metallography (OM), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and tensile tests. The results show that the cold-rolled microstructure composed of β phase and stress induced martensite (SIM α) exhibits obvious non-linear elastic deformation behavior, while the annealed single β phase displays the "double-yielding" associated with stress-induced martensitic phase transformation. Present authors consider that the non-linear elasticity has certain dependence on both of SIM α and complicated sub-structures induced by the cold deformation, but both of them make an inconspicuous contribution to the plasticity. Although the elongation decreases after the cold rolling, the cold rolled microstructure still shows the ductile fracture mode similar to that of annealed specimens, which indicates that wider plasticity range of the present TLM alloy supplies a tremendous potential in its deep cold deformation.

Key words: β titanium alloy; mechanical behavior; phase transformation; elastic deformation; stress-induced martensite

Corresponding author: Tian Yuxing, Ph. D., Biomaterials Research Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86222297, E-mail: yxtiannin@163.com