

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.03.005

Mo 含量对生物医用 Ti-Zr-Nb 合金组织与性能的影响

王一心¹, 炊鹏飞^{1,2}, 李文刚¹, 冯 甜¹, 程尊鹏¹, 尹乐乐¹, 柴步飞¹, 任静静¹, 刘芳辰¹, 景 然^{1,2}

(1.陕西理工大学材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723000; 2.陕西理工大学矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室, 陕西 汉中 723000)

摘 要:采用真空熔炼炉制备了不同成分的 Ti-Zr-Nb-Mo 合金, 借助光学显微镜(OM)、X-射线衍射仪(XRD)、万能试验机、电化学工作站对合金的组织与性能进行了研究。结果表明, 随着 Mo 含量的增加, 铸态 Ti-Zr-Nb-Mo 合金均为单一的 β 相, 其衍射峰向高角度发生偏移, 合金的平均晶粒尺寸先减小后增大。其中, 铸态 $(\text{TiZr})_{80}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{10}$ 合金的平均晶粒尺寸最小。此外, 随着 Mo 含量的增加, 合金的强度和硬度显著提高, 铸态 $(\text{TiZr})_{75}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{15}$ 合金的屈服强度和硬度最高, 分别为 887 MPa 和 471 HV。铸态 $(\text{TiZr})_{80}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{10}$ 合金的自腐蚀电位为 -261.1 mV, 自腐蚀电流密度为 $354.5 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 耐蚀性良好。

关键词: Ti-Zr-Nb-Mo 合金; 显微组织; 力学性能; 腐蚀性能

中图分类号: TG146.2; TG113

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2022)03-0187-04

Effect of Mo Content on Microstructure and Properties of Ti-Zr-Nb Alloy for Biomedical Application

WANG Yixin¹, CHUI Pengfei^{1,2}, LI Wengang¹, FENG Tian¹, CHENG Zunpeng¹, YIN Lele¹,
CHAI Bufe¹, REN Jingjing¹, LIU Fangchen¹, JING Ran^{1,2}

(1.School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China; 2. National and Local Joint Engineering Laboratory for Slag Comprehensive Utilization and Environmental Technology, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract: Ti-Zr-Nb-Mo alloys with different compositions were prepared by vacuum melting furnace. The microstructure and properties of the alloy were studied by means of optical microscope (OM), X-ray diffractometer (XRD), universal testing machine and electrochemical workstation. The results show that with the increase of Mo content, the as-cast Ti-Zr-Nb-Mo alloy is a single β phase, and the diffraction peak shifts to a higher angle, and the average grain size of the alloy decreases first and then increases. Among them, the average grain size of as-cast $(\text{TiZr})_{80}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{10}$ alloy is the smallest. The yield strength and hardness of as-cast $(\text{TiZr})_{75}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{15}$ alloy are the highest, 887 MPa and 471 HV, respectively, with the increase of Mo content. The corrosion resistance of as-cast $(\text{ZrTi})_{80}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{10}$ alloy is good, self-corrosion potential and self-corrosion current density are -261.1 mV and $354.5 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectively.

Key words: Ti-Zr-Nb-Mo alloy; microstructure; mechanical properties; corrosion properties

由于钛及钛合金优异的生物相容性、高比强度及低密度,被认为是具有广泛应用前景的生物医用植入材料,如髋关节置换,人造关节、牙齿等^[1-5]。Ti6Al4V合金作为一种应用广泛的钛合金,尽管其

具有高的强度,但是弹性模量也较高,容易产生“应力屏蔽效应”,同时Al和V元素对人体有害,长期存在人体中易引发阿尔兹海默症等疾病^[6-9]。因此,这些问题限制了Ti6Al4V合金在生物医疗领域的进一步应用。

近年来,大量研究表明 β 型钛合金展示了优异的力学性能,特别是其弹性模量明显低于 α 型钛合金^[1,3-4,10]。因此,开发 β 型钛合金作为生物材料将在医疗领域有广泛的应用前景。众所周知, β 相为高温相,为了在常温下获得 β 相,必须在钛合金中加入一定量的 β 相稳定元素,如Nb、Mo等,它们在钛合金中不仅能够稳定 β 相,还可提高合金的力学性能。Zr元

收稿日期: 2021-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(51701111); 陕西省教育厅科研计划项目(19JK0184, 21JK0560); 大学生创新创业训练项目(2020-003); 陕西理工大学科研项目(SLG2109)

作者简介: 王一心(2001—), 本科生. 研究方向: 钛合金强韧化研究. Email: 1303299208@qq.com

通讯作者: 炊鹏飞(1986—), 副教授, 博士. 研究方向: 有色金属强韧化, 生物医用合金等研究.

Email: cuanpengfei@163.com

素与Ti元素具有相似的结构与性质,能够形成无限固溶体,添加Zr元素也可改善合金的力学性能。此外,作为生物医用材料,植入人体后优异的耐蚀性能也是非常重要的。Calderon-Moreno等人^[11]报告了Ti-15Zr-10Nb合金在模拟体液中具有优异的耐蚀性;Oliveira等人^[12]对Ti-Mo合金的腐蚀行为研究表明其也展示了良好的耐蚀性;Nnamchi等人^[13]在Ti-Mo合金中添加了Nb和Zr元素,显著提高了合金的耐蚀性。这些研究结果表明,Zr、Nb、Mo元素对改善Ti合金在模拟体液中的耐蚀性能是有益的。

本研究制备了Ti-Zr-Nb-Mo合金,分析了Mo元素对合金的物相结构、显微组织、力学性能及腐蚀性能的影响,为该合金在生物医疗领域的应用提供一定的理论支持。

1 实验材料及方法

选用纯Ti(99.9%)、纯Zr(99.9%)、纯Nb(99.9%)、纯Mo(99.9%)4种元素作为原材料,在非自耗真空钨电极电弧熔炼炉中制备Ti-Zr-Nb-Mo合金。为了防止合金发生氧化,熔炼时保持一定的真空度,约为 8.8×10^{-4} Pa。同时,为了使合金的成分更加均匀,在熔炼过程中施加电磁搅拌,电流为5 A,搅拌时长1 min,并重复翻转熔炼5~6次,获得铸态合金样品。

通过机械加工将合金样品切割成规定尺寸,随后进行显微组织及力学性能的检测。采用EPIPHOT 300U金相显微镜观察合金的显微组织,借助D/max-2500型X射线衍射仪分析样品的物相,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。在CMT5150型电子万能试验机上测试合金的压缩性能,样品尺寸为 $8 \text{ mm} \times \phi 4 \text{ mm}$,应变速率为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,选用3个样品。选用FEM-700硬度计检测合金的显微硬度,载荷200 g,保压时间10 s,每个样品测量10个点取平均值。

采用PARATAT 4000A电化学工作站测试合金的电化学性能,选用三电极体系,氯化银电极为参比电极,铂网为对电极,待测样品为工作电极。所用

的电解质溶液为模拟体液,成分为NaCl (9 g)+KCl (0.42 g)+CaCl(0.25 g)+H₂O(1 L),通过氯化氢和氢氧化钠进行调节,将溶液的pH调为7.0,溶液的温度为 37°C ,动电位极化曲线测试的电位为-1.0~1.5V,扫描速率为0.5 mV/s。测试之前,样品打磨抛光,并超声清洗。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图1为铸态Ti-Zr-Nb-Mo合金的XRD图谱。从图中看出,所有样品的衍射峰均为单一的 β 相,未检测到其它相的衍射峰。这是由于 β 相稳定元素Nb和Mo的添加,显著降低了合金 β 相转变温度,增加了 β 相的稳定性,使得合金在水冷铜坩锅中冷却时没有充足的时间发生相变,最终在室温下获得 β 相。此外,随着Mo含量的增加,衍射峰向高角度发生偏移,这是由于Mo元素的原子半径(0.140 nm)明显小于Ti (0.147 nm)、Zr (0.160 nm)和Nb (0.147 nm)元素^[14],形成的固溶体晶面间距缩小所致。

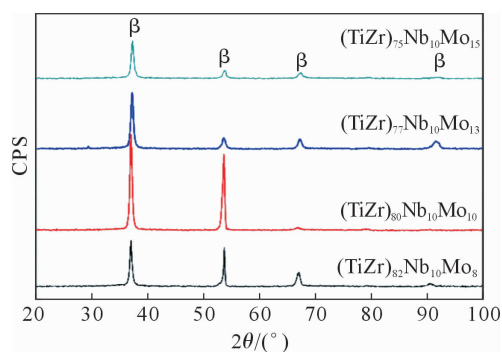


图1 铸态Ti-Zr-Nb-Mo合金的XRD图谱
Fig.1 XRD patterns of as-cast Ti-Zr-Nb-Mo alloys

2.2 显微组织

图2为铸态Ti-Zr-Nb-Mo合金的光学显微组织。从图中看出,粗大的 β 晶粒清晰可见,未观察到其它相,这与XRD的分析结果相一致。随着Mo元素从8%增加15%,合金的平均晶粒尺寸先减小后增大,分别为

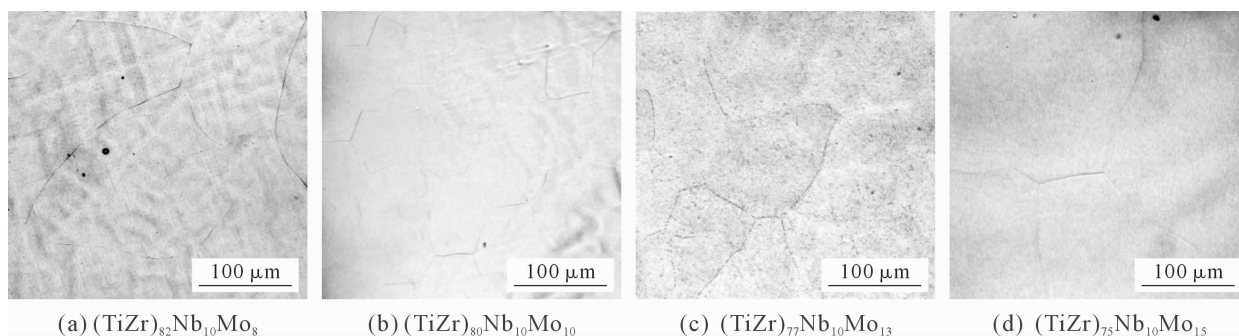


图2 铸态Ti-Zr-Nb-Mo合金的显微组织
Fig.2 Microstructure of as-cast Ti-Zr-Nb-Mo alloys

152、53、118和180 μm , 铸态 $(\text{TiZr})_{80}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{10}$ 合金的平均晶粒尺寸最小,表明添加一定量的Mo元素可以细化合金的晶粒尺寸。这是由于在铸态Ti-Zr-Nb-Mo合金中添加一定量的Mo元素导致成分过冷,当Mo含量从8%增加到10%时,固溶的Mo元素促进了合金中的形核,使得晶粒细化;当添加Mo元素超过13%后,过量的Mo使得合金中的非均匀形核降低,导致合金的晶粒尺寸增大。这一现象在Ti-Zr-B合金中也被发现^[15]。

2.3 力学性能

图3为铸态Ti-Zr-Nb-Mo合金的室温压缩应力应变曲线。表1列出了合金压缩性能的数据。从表中可以看出,随着Mo含量从8%增加到15%,合金的屈服强度($\sigma_{0.2}$)显著增大,从726 MPa增加到887 MPa,提高了22%。合金强度的提高,主要是由于Mo元素与合金形成固溶体,使晶格发生畸变,产生固溶强化,Mo元素越多,合金的晶格发生畸变越严重,固溶强化效果越显著,合金的强度越高。根据合金的显微组织及细晶强化理论,Mo含量超过13%后,合金的晶粒尺寸明显增大,但合金的强度并未降低,这是由于固溶强化在合金中占有主导地位所致。在塑性变形阶段,随着应变的增加,合金的应力显著提高,发生了形变强化,应变超过50%,样品仍未压断,展示了良好的塑性。

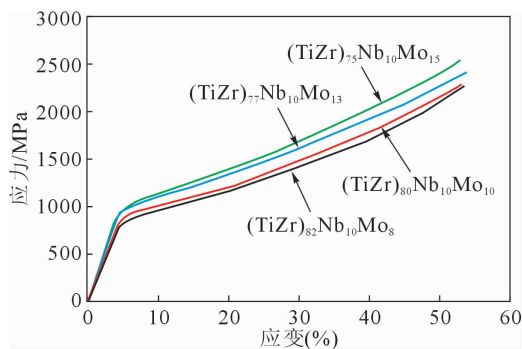


图3 铸态 Ti-Zr-Nb-Mo 合金的压缩应力应变曲线
Fig.3 Compressive stress-strain curves of as-cast Ti-Zr-Nb-Mo alloys

表1 铸态Ti-Zr-Nb-Mo合金的力学性能
Tab.1 The mechanical properties of as-cast Ti-Zr-Nb-Mo alloys

合金	屈服强度 /MPa	塑性应变 (%)
$(\text{TiZr})_{82}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_8$	726 ± 6	>50
$(\text{TiZr})_{80}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{10}$	837 ± 5	>50
$(\text{TiZr})_{77}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{13}$	883 ± 9	>50
$(\text{TiZr})_{75}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{15}$	887 ± 15	>50

图4为铸态Ti-Zr-Nb-Mo合金的硬度柱状图。从图中看出,随着Mo含量的增加,合金的硬度也显著增加。当Mo含量为8%时,合金的硬度为379 HV;当

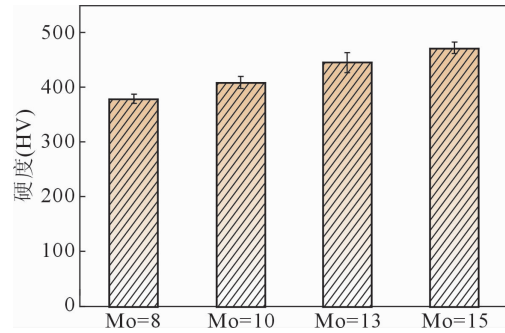


图4 铸态 Ti-Zr-Nb-Mo 合金的硬度随 Mo 含量的变化
Fig.4 Variation of hardness of as cast Ti-Zr-Nb-Mo alloys with Mo content

Mo元素添加量为15%时,硬度增加到471 HV,提高了24%。合金硬度的增加主要是由于固溶强化和细晶强化所致,其中固溶强化起主导作用。这与合金强度的变化相一致。

2.4 腐蚀性能

图5为铸态Ti-Zr-Nb-Mo合金在模拟体液中的动电位极化曲线。从图中可以看出,所有合金样品在阳极区均有一水平直线段,随着电位升高,电流密度维持不变,这表明在合金表面形成了钝化膜,产生钝化。随着电位继续增加,钝化膜被击穿,腐蚀电流密度增加。自腐蚀电位和自腐蚀电流密度是评估材料耐蚀性的两个重要参数,自腐蚀电位越大,自腐蚀电流密度越小,材料的耐蚀性越好^[16]。从极化曲线中获得的腐蚀数据见表2。合金的自腐蚀电位为-324.6~-348.8 mV,自腐蚀电流密度为 $692.2 \sim 786.4 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$,其中, $(\text{ZrTi})_{80}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{10}$ 合金的自腐蚀电位最大,且其自腐蚀电流密度最小,所以, $(\text{ZrTi})_{80}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{10}$ 合金在模拟体液中的耐蚀性最好。材料发生腐蚀也是其表面失效的一种,主要与材料的相组成、晶粒尺寸、表面粗糙度等因素有关。所有Ti-Zr-Nb-Mo合金的相均为单一的 β 相,且其表面用相同型号的砂纸进行了打磨,因此,相组成和粗糙度对合金腐蚀性能的影响可以忽略。从图2中可知,随着Mo含量的增加,合金的平

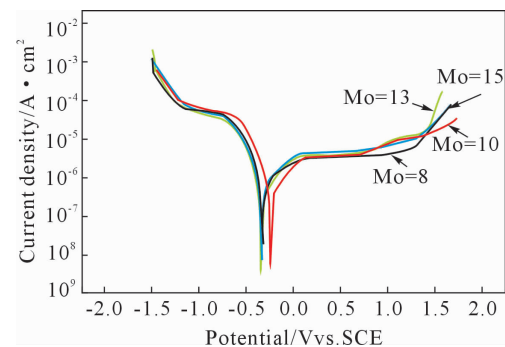


图5 铸态 Ti-Zr-Nb-Mo 合金在模拟体液中的动电位极化曲线
Fig.5 The potentiodynamic polarization curves for as-cast Ti-Zr-Nb-Mo alloys

均晶粒尺寸是先减小再增大, $(\text{ZrTi})_{80}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{10}$ 合金的平均晶粒尺寸最小。研究表明, 晶粒尺寸对合金的腐蚀性能有明显的影响, 细化晶粒可以提升晶界处的电化学活性, 促使钝化膜在材料表面快速产生, 形成保护膜提高耐蚀性^[17]。所以, $(\text{ZrTi})_{80}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{10}$ 合金具有最佳的耐蚀性。

表2 铸态Ti-Zr-Nb-Mo合金的腐蚀数据
Tab.2 Corrosion datas of as-cast Ti-Zr-Nb-Mo alloys

合金	腐蚀电位 /mV	电流密度 /(nA·cm ⁻²)
$(\text{ZrTi})_{82}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_8$	-324.6	692.2
$(\text{ZrTi})_{80}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{10}$	-261.1	354.5
$(\text{ZrTi})_{77}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{13}$	-342.2	444.5
$(\text{ZrTi})_{75}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{15}$	-348.8	786.4

3 结论

(1) 通过真空熔炼炉制备了不同成分的Ti-Zr-Nb-Mo合金, 其均为单一的 β 相, 随着Mo含量的增加, 衍射峰向高角度发生偏移。

(2) 当Mo元素从8%增加到15%时, 合金的平均晶粒尺寸先减小再增大, 铸态 $(\text{TiZr})_{80}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{10}$ 合金的平均晶粒尺寸最小。

(3) 随着Mo含量的增加, 合金的强度和硬度显著提高, 铸态 $(\text{TiZr})_{75}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{15}$ 合金的屈服强度和硬度最高, 分别为887 MPa和471 HV。铸态 $(\text{ZrTi})_{80}\text{Nb}_{10}\text{Mo}_{10}$ 合金的自腐蚀电位为-261.1 mV, 自腐蚀电流密度为354.5 nA·cm⁻², 耐蚀性最好。

参考文献:

- [1] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants-a review[J]. Progress in Materials Science, 2009, 54: 259-264.
- [2] CHEN Q, THOUAS G A. Metallic implant biomaterials[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2015, 87: 1-57.
- [3] ZHANG L C, CHEN L Y. A review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect[J]. Advanced Engineering Materials, 2019, 21: 1801215.
- [4] LI Y H, YANG C, ZHAO H D, et al. New developments of Ti based alloys for biomedical applications[J]. Materials, 2014, 7: 1709-1800.
- [5] 余挺, 王晓蓉, 于连旭, 等. 钛合金低成本化制备技术研究现状[J]. 铸造技术, 2021, 42(1): 61-64.
- [6] OKAZAKI Y. Effect of friction on anodic polarization properties of metallic biomaterials[J]. Biomaterials, 2002, 23: 2071-2077.
- [7] LOPEZ M F, JIMENEZ J A, GUTIERREZ A. Corrosion study of surface-modified vanadium-free titanium alloys[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48: 1395-1401.
- [8] MCLACHLAN D R C. Aluminium and the risk for Alzheimer's disease[J]. Environmetrics, 1995, 6: 233-275.
- [9] RAO S, USHIDA T, OKAZAKI Y, et al. Effect of Ti, Al, and V ions on the relative growth rate of fibroblasts (L929) and osteoblasts (MC3T3-E1) cells[J]. Bio-medical Materials and Engineering, 1996, 6: 79-86.
- [10] LIU Y J, LI S J, ZHANG L C, et al. Early plastic deformation behavior and energy absorption in porous β -type biomedical titanium produced by selective laser melting[J]. Scripta Materialia, 2018, 153: 99-103.
- [11] CALDERON—MORENO J M, VASILESCU C, DROB S I, et al. Microstructural and mechanical properties, surface and electrochemical characterisation of a new Ti-Zr-Nb alloy for implant applications [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 612: 398-410.
- [12] OLIVEIRA N T C, ALEIXO G, CARAM R, et al. Development of Ti-Mo alloys for biomedical applications: microstructure and electrochemical characterization[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 452-453: 727-731.
- [13] NNAMCHI P S, OBAYI C S, TODD I, et al. Mechanical and electrochemical characterisation of new Ti-Mo-Nb-Zr alloys for biomedical applications[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2016, 60: 68-77.
- [14] BIESIEKIERSKI A, PING D, LI Y, et al. Extraordinary high strength Ti-Zr-Ta alloys through nanoscaled, dual-cubic spinodal reinforcement[J]. Acta Biomaterialia, 2017, 53: 549-558.
- [15] CHUI P F. Effect of boron content on microstructure and mechanical properties of Ti50Zr50 alloys[J]. Vacuum, 2018, 154: 25-31.
- [16] 炊鹏飞, 董洪峰, 景然, 等. 退火处理对表面纳米化 316L 不锈钢组织及耐腐蚀性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(12): 144-149.
- [17] LI D Y. Electron work function at grain boundary and the corrosion behavior of nanocrystalline metallic materials[C]. MRS Proceedings, 2006, 887: 227-235.