DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4043

医用钛合金表面喷丸后微米压痕研究

柴 艳¹,于 源^{2,3},王 瑜¹,郭 珉⁴

(1. 陕西盛航鑫材科技有限公司,陕西西安712000;2. 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室,甘肃兰州730000;3. 青岛市资源化学与新材料研究中心,山东青岛266000;4. 中国兵器科学研究院 宁波分院,浙江宁波315103)

摘 要:采用高能喷丸强化(HESP)对医用钛合金进行了表面处理,并采用 SEM、AFM、TEM 和微米压痕对处理过 程的微观组织演变及其微观力学性能进行了研究。结果表明,经过 HESP 处理,在材料表面形成了梯度组织,并且材料 表面粗糙度随着冲击时间的增加而先增加后降低,逐渐趋于稳定;TEM 分析显示材料表面经过处理形成了纳米晶。通 过微米压痕分析发现,强化后的样品弹性模量随加工时间的增加而减小,最小值出现在处理 60 min 的表面位置,约为 59.026 GPa,相对于未处理样品下降了 15.78%,且随着喷丸时间的增加,屈服强度和应变硬化指数逐渐增加。

关键词:钛合金;高能喷丸;表面纳米晶化;微压痕测试

中图分类号:TG146.2+3 文献标识码:A 文章编号:1000-8365(2024)06-0551-06

Research on the Microindentation of Medical Titanium Alloy Surfaces after Shot Peening

CHAI Yan¹, YU Yuan^{2,3}, WANG Yu¹, GUO Min⁴

(1. Shaanxi Shenghang Xincai Technology Co., Ltd., Xi'an 712000, China; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 3. Qingdao Center of Resource Chemistry & New Materials, Qingdao 266000, China; 4. Ningbo Branch of Chinese Academy of Ordnance Science, Ningbo 315103, China)

Abstract: In this study, high-energy shot peening (HESP) was used to treat the surface of a medical titanium alloy, and the microstructure evolution and micromechanical properties during the treatment process were studied using scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM), and microindentation. Research has shown that after HESP treatment, a gradient structure is formed on the surface of the material. With increasing impact time, the surface roughness of the material first increases, then decreases, and then gradually stabilizes. TEM analysis shows that nanocrystals are formed at the surface of the material after HESP treatment. Microindentation analysis reveals that the elastic modulus of the strengthened sample decreases as the processing time increases, with a minimum value of approximately 59.026 GPa appearing at the surface position after 60 min of treatment, a decrease of 15.78% compared to that of the untreated sample. Moreover, with increasing shot peening time, the yield strength and strain hardening index gradually increase.

Key words: titanium alloy; high-energy shot peening; surface nanocrystallization; microindentation testing

随着材料科学和临床医学的快速发展,高性能 生物医学材料在临床医学诊断、医疗、组织修复、损 伤组织替代等领域有着广泛的应用前景。金属材料 在制造人造骨骼、人工植入物、人工关节、人工假牙 等方面得到广泛应用^[1-5]。钛及其合金在生物医用材 料领域的应用起步较晚,但具有很多其他医用金属材料所不具备的优点,如低密度、低弹性模量、更接近人体骨骼等^[68]。然而,如何在保证钛合金材料力学性能的前提下,进一步改善其生物相容性、加速其与骨组织修复速率与能力、改善植入体的安全性、确保其

收稿日期: 2024-03-05

- 基金项目:国家重点研发计划(2023YFB3405800);中国民航大学民航热灾害防控与应急重点实验室开放基金课题(RZH2021-KF-01);中国科学院青年创新促进会会员(2021423)
- 作者简介:柴 艳,1980年生,博士,工程师.主要从事金属表面性能优化等方面的工作.Email: chaiyan1026@163.com
- **通讯作者:**于 源,1987年生,博士,副研究员.主要从事高性能结构-润滑金属材料方面的工作.Email:yuyuan@licp.cas.cn **引用格式**:柴艳,于源,王瑜,郭珉.医用钛合金表面喷丸后微米压痕研究[J].铸造技术,2024,45(6):551-556.

CHAIY, YUY, WANGY, GUOM. Research on the microindentation of medical titanium alloy surfaces after shot peening[J]. Foundry Technology, 2024, 45(6): 551-556.

可加工性,已成为该领域的研究热点。因此,对于钛合 金的研究不仅需要考虑其力学性能和化学稳定性,还 需要重视其生物相容性和骨组织修复的能力。通过 改进合金的成分和微观结构,优化其表面形态和表 面涂层,以及探索新的材料加工、热处理和纳米技术 等方法,可以进一步提高钛合金的生物医用性能。

高能喷丸强化(high-energy shot peening, HESP) 是一种被广泛应用于工业的表面机械处理方法,可 用于制备具有纳米结构的表面层。在医用钛合金 上,通过制备纳米表面层可以进一步降低合金弹性 模量,改善其与人类骨骼组织的相容性,降低"应力 屏蔽"效应[9-12]。相关研究表明,使用高能喷丸强化技 术可以显著改善合金的性能。例如,李俊四通过在普 通粗晶钛表面采用高能喷丸技术制备了晶粒尺寸随 深度变化的纳米梯度涂层,以改善种植体与骨弹性模 量不匹配造成的应力遮挡效应,提高纯钛表面的力 学相容性。此外,Dai 等^[14]使用 HESP 法在纯钛表面 制备了深度为 80~140 μm 的纳米结构表面,并观察 到其极限拉伸强度增加了27%左右,屈服强度增加了 40%左右。Huang 等^{[19}则以 Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn 合 金为研究对象,采用表面研磨方法,在钛合金表面制备 高位错密度的β相纳米晶,使合金的耐腐蚀性大大提 高。高文^[16]研究了喷丸强化前后 WE43 镁合金的腐蚀 降解行为和摩擦学特性,为解决生物医用镁及镁合 金在生物体内腐蚀过快的问题提供了思路。

综上所述,通过高能喷丸强化技术制备金属表 面的纳米结构层,可以改善钛合金的力学性能和耐 腐蚀性能。这为开发更具生物相容性的医用钛合金 材料提供了一种有前景的途径。进一步的研究和应 用 HESP 技术,将有助于提高钛合金在临床医学中 的应用和发展。本研究以钛合金试样为研究对象, 采用不同加工时间的高能喷丸强化,分析其组织和 微观力学行为的影响。

1 实验材料与方法

研究选用尺寸为 60 mm×30 mm×4 mm 的医用 钛合金轧制板作为材料,其化学成分(质量分 数,%)为 3.1Zr-2.0Sn-2.9Mo-25.1Nb-0.14O 和 Ti。在 进行 HESP 之前, 钛合金经过 1 073 K 的加热退火 处理 1 h,并在炉内冷却至室温。在进行高能喷丸强 化之前,试样的表面经过预磨抛光处理。随后,样品 在 MP6000PT 高能喷丸机中进行喷丸处理,喷丸时 间为 15~60 min。喷丸过程中采用的弹丸为直径为 ϕ 0.6 mm 的铸钢丸,喷丸角度为 90°,空气压力为 0.3 MPa,喷枪至试样表面距离为 300 mm,弹丸流 量为 10 Kg/min,喷枪移动速率为 14 mm/min。

在喷丸处理后,使用 S-4800 扫描电子显微镜 (SEM)研究了钛合金样品截面的微观结构。同时,采 用金相 Dimension Icon 原子力显微镜(AFM)对样品 的三维形貌进行了测试和分析。在测试过程中, AFM 探头和试样呈接触状态,扫描范围为 10 µm× 10 µm。采用 SJ-210 表面粗糙度测量仪测量不同加 工次数后的表面粗糙度。同时,利用 JEM-2010F 透 射电镜(TEM),在 300 kV 的加速电压下对试样进行 了观测。为进行 TEM 观察,通过机械减薄和冲孔制 备了直径为 φ3 mm 的圆盘样品,并使用浓度为 6% 高氯酸、34%正丁醇和 60%甲醇的电解液进行双射 流法制备。最后,采用 MCT-W510 微压头微压痕技术 测定了钛合金在进行高能喷丸强化处理前后的力学 性能,测试载荷为1000、2000、3000和4000mN, 加载速度为 19.37 mN/s。采用 Oliver-Pharr 方法[17-18] 对获得载荷位移曲线进行分析获得材料的弹性模量 和硬度,并采用 Dao 等^[19]提出的方法对材料的屈服 强度和应变硬化指数进行预测。

2 实验结果及讨论

2.1 金相组织分析

图 1 为医用钛合金热处理前后的显微组织,可 以发现钛合金在热处理前后的显微组织发生了变 化。如图 1a 所示,钛合金试样的原始显微组织为典 型的热轧加工组织,含有大量断裂的初级α相和β相。 热处理之后,该合金的微观结构表现为等轴亚稳β 相(图 1b),并获得了均匀的微观结构和平整的晶界, 平均晶粒尺寸约为20 μm。因为钛合金为近β型钛合



图 1 医用钛合金显微组织;(a) 热处理前;(b) 热处理后 Fig.1 Microstructure of the titanium alloy: (a) before heat treatment; (b) after heat treatment

金,所含的 Mo 和 Nb 元素均为 β-Ti 同族元素,能有 效抑制 β 相共析分解。同时,Sn 和 Zr 元素作为常用 的中性元素在 β-Ti 中具有很高的溶解度,可以防止 ω 相的形成。因此,在热处理后,钛合金保留了高温 β 组织,形成了单一的 β 相结构。这些变化表明热 处理对钛合金的组织结构产生了显著的影响。

如图 2 所示,对比不同喷丸处理时间后的试样 组织与热处理原样组织^[6],发现经过喷丸处理后,试 样表层的组织明显细化,尤其是最表层,细化效果 更为显著。这种细化效果逐渐减弱,向内侧深度递减, 到一定深度处,试样的组织与热处理原样的组织保 持一致,呈现等轴晶结构。同时,喷丸表层发生了严重 的变形,晶界也变得模糊。不同喷丸时间下,变形层 的厚度和程度有明显差异。随着喷丸时间的延长,变 形层厚度显著增加,近表层的变形程度也更加明显。

2.2 表面形貌分析

图 3 为钛合金在不同喷丸处理时间的原子力显 微镜三维形貌图,结果表明,高能喷丸后试样表面有 较大的凹陷、隆起,呈"山峰""山谷"状。在 15 min 的 喷丸处理后,试样的表面形貌发生改变,波动剧烈, 并且表面平整性降低。可以发现,随喷丸处理时间的 延长,试样表面的波动变小,坑、突起变得平缓,损伤







图 3 不同喷丸时间后钛合金 AFM 形貌:(a) 15 min; (b) 30 min; (c) 45 min; (d) 60 min Fig.3 AFM morphology of titanium alloy after different shot peening time: (a) 15 min; (b) 30 min; (c) 45 min; (d) 60 min

程度也降低。经过 60 min 的喷丸处理,试样表面表面粗糙度降低,起伏平缓。

利用表面粗糙度测定仪,研究了不同高能喷丸 时间下钛合金表面粗糙度的变化规律,如图 4 所 示。结果表明,初始状态试样(未喷丸处理)表面粗糙 度值(Ra)为 0.188 µm:经过 15 min 的喷丸处理后, 试样的表面粗糙度迅速增大到 3.679 µm;在整个喷 丸处理过程中,试样表面粗糙度先增加后下降,并 逐渐趋于稳定。研究发现,钛合金经高能喷丸强化 后,其表面粗糙度增大,对其疲劳性能产生不良影 响,并且试样表面产生的小坑极易产生应力集中, 可能是疲劳破坏的起始点。



Fig.4 Surface roughness variation with shot peening time

2.3 TEM 观察

图 5 是在 30 min 的高能喷丸处理下试样表面 的透射电子显微结构。如图 5a 所示,钛合金表面经高 能喷丸处理后,其表面晶粒度已达到纳米级。在晶 界处存在着许多位错,但这些位错的边缘并不明 显,呈现出不规则的无序,这是一种典型的高强度 塑性变形后的晶界形态。该形貌表明晶粒内部存在 极高的内应力,并且由于大量的位错和孪晶晶体缺陷, 这是由于晶界不平衡而产生的。图 5b 中细小孪晶由 许多高密度位错包围,交错的孪晶片构成方形或其 它形状,大小在 120 nm 左右。图 5c 发现位错墙是由 于位错彼此缠绕并且由晶粒进一步分裂为位错胞而 形成的^[20]。随着孪晶层间距的减小和密度的增加,孪 晶形变难度增大。为获得较大的塑性变形,位错在孪 晶层的位置形成,导致位错缠绕和位错墙产生。位错 墙在初期会产生小角晶界,从而减少体系的能量,同 时还会生成亚晶,使晶粒度进一步变细。图 5d 是相 应于图 5a 区的选区电子衍射图样,其中衍射斑点形 状为环形,晶粒已达纳米尺寸,并具有无规排列。

2.4 纳米压痕分析

基于微压痕的基本理论,研究了医用钛合金在不同喷丸时间(0、15、30、45和60min)下的显微压痕实验。图6展示了在不同加载载荷下,钛合金表面在不同喷丸处理时间下的微观压痕载荷-位移曲线。图7为钛合金在不同喷丸时间下的表面弹性模量和屈服强度和应变硬化指数平均值。图7a所示,高能喷丸冲击15min后,钛合金表面弹性模量为65.749GPa,与未HESP处理(70.085GPa)降低了约6.18%。结果表明,喷丸处理后,试样的弹性模量随喷丸处理时间的延长而降低。随着喷丸处理时间的延长,与HESP处理前合金表面弹性模量降幅约为15.78%,降低幅度渐趋平稳,并且弹性模量幅度达到59.026GPa。在HESP处理前,由图7b得出钛合金屈服应力和应变硬化指数分别为0.339GPa与0.356。随着喷丸时间的不断增加,屈服强度和应变硬化指数逐渐增加,喷丸



图 5 HESP 处理 30 min 后最顶面 TEM 显微照片:(a) 明场图像;(b) 孪晶;(c) 位错缠结;(d) 图(a)中 SAED Fig.5 TEM images of the top surface of the sample after HESP treatment for 30 min: (a) bright field image; (b) twins; (c) dislocation tangles; (d) SAED pattern of (a)



图 6 不同高能喷丸时间下钛合金表层压痕载荷-位移曲线:(a) 0 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 45 min; (e) 60 min Fig.6 Load displacement curves of the titanium alloy surface indentations under different high-energy shot peening time: (a) 0 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 45 min; (e) 60 min





15 min 后,合金的应变硬化指数上升到 0.377,增长了 5.8%;屈服强度提高了 70.8%,达到 0.579 GPa。随喷 丸处理时间的延长,合金的应变硬化指数及屈服应力 呈增大趋势,且在 60 min 时达到最大值。应变硬化 指数的变化幅度相对较小,而屈服应力的变化幅度 较大,因此喷丸时间对屈服应力的影响更为显著。

根据 Hall-Petch 效应, 材料的屈服应力受到晶 内成分和组织的影响,此外,还与晶粒度、晶界结构 有关。高能喷丸可使材料表层发生大塑性变形,使 其晶粒细化、晶界增加,从而对其屈服强度有重要 影响。随喷丸处理时间的延长,合金的晶粒尺寸减 小,晶界阻力增大,从而使合金的屈服强度显著提 高。但伴随着合金表面与喷丸之间距离增大,其强 化效应越弱,且晶粒尺寸越大,屈服应力越低。应变 硬化指数是表征材料应变硬化性能的一个重要参 数,它可以反映出材料在不同条件下的变形强度以 及抗均匀塑性变形能力。合金应变硬化系数与层错 能相关,具有越小的层错能,应变硬化程度越高。钛 合金层错能约化为 300 mJ/m²。高能喷丸可使材料 表层发生剧烈的塑性变形,并使其层错能增大。结果 表明,随喷丸处理时间的延长,材料的层错能也随之 增大,从而使材料的应变硬化指数有所提高。然而, 随喷丸与合金表面距离的增大,其增强效应减弱,层 错能减小,其应变硬化指数有所下降,但仍然比未喷 丸的钛合金高。研究发现,高能喷丸可以提高钛合金 的应变硬化系数,降低了材料的开裂几率,同时获得 了较好的抗冲性。而且,高能喷丸处理还提高了钛合 金在承受偶然过载时的能力,有效阻止了某些薄弱 部位继续塑性变形,保证了植入体的安全服役。

3 结论

(1)喷丸前后的材料组织有明显变化,随着喷丸 时间的增加,变形层厚度显著增加,使近表层的变形 程度更为明显。经 TEM 分析,经过 30 min HESP 处 理后,样品表面的晶粒尺寸已经细化到纳米级。

(2)钛合金表面粗糙度随着处理时间的延长呈 先增大后减小的趋势,并逐步趋于稳定。15 min 时 表面粗糙度达到最大值为 3.679 μm,三维表面形貌 由平坦变得起伏,然后逐渐趋于稳定态。

(3)对于弹性模量,随着加工时间的增加,其值减 小,并且随着距离表面的增加而增大。最小弹性模量出现 在加工 60 min 后的表面位置,约为 59.026 GPa,相较 于未经 HESP 处理的样品下降了 15.78%。随着喷丸 时间的增加,屈服强度和应变硬化指数逐渐增加。

参考文献:

- 杨坤,杨广宇,贾亮,王建. 增材制造钽及多孔钽的研究进展[J].
 稀有金属材料与工程,2022,51(10): 3922-3928.
 YANG K, YANG G Y, JIA L, WANG J. Research progress of additive manufacturing of tantalum and porous tantalum components
 [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(10): 3922-3928.
- [2] 林惠娴,汪强兵,张莹,郭柏松,刘世锋,杨鑫.生物医用增材制造多孔钽的研究进展 [J/OL].中国有色金属学报,2024.http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20231208.1700.001.html.
 LIN H X, WANG Q B, ZHANG Y, GUO B S, LIU S F, YANG X.
 Research progress of biomedical additive manufacturing porous tantalum[J/OL]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2024. http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20231208.1700.001. html.
- [3] 欧阳瑞镯,张伟伦,缪煜清. 有色金属基材料在生物医学中的应用现状[J]. 有色金属材料与工程,2023,44(2):16-24.
 OUYANG R Z, ZHANG W L, MIAO Y Q. Current application of nonferrous metal-based materials in biomedicine [J]. Nonferrous Meaterials and Engineering, 2023, 44(2):16-24.
- [4] 翟路思,杨洋. 医疗器械用不锈钢材料的研究与展望[J]. 中国金 属通报,2023(9): 13-15.

ZHAI L S, YANG Y. Research and prospect of stainless steel materials for medical devices[J]. China Metal Bulletin, 2023(9): 13-15.

 [5] 麻西群,余森,程军,周文昊. 组织对医用 Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb 钛合金低周疲劳行为及变形机制的影响[J]. 稀有金属材料与工 程,2023, 52(5): 1767-1773.
 MA X Q, YU S, CHENG J, ZHOU W H. Effect of microstructure

on low cycle fatigue behavior and deformation mechanisms of Ti-25Nb-3Mo-2Sn-3Zr alloy for biomedical application[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2023, 52(5): 1767-1773.

- [6] 柴艳,于源,王瑜. 医用钛合金表面纳米化组织与性能研究[J]. 铸造技术,2024,45(2):142-147.
 CHAI Y, YU Y, WANG Y. Study on the microstructure and mechanical properties of medical titanium alloy after surface nanocrystallization[J]. Foundry Technology, 2024, 45(2): 142-147.
- [7] 王柄皓,杨成亮,吕玉廷,王立强,医用多孔钛合金表面改性技术研究进展[J].有色金属材料与工程,2023,44(6):10-17,51.
 WANG B H, YANG C L, LYU Y T, WANG L Q. Research progress of surface modification techniques of porous titanium alloy for medical use [J]. Nonferrous Meaterials and Engineering, 2023, 44(6):10-17, 51.
- [8] 蒲娇,黄青,张薇,王琳. 生物医用 Ti 合金处理工艺、力学性能及 耐腐蚀性能研究进展[J]. 热加工工艺,2024,53(4): 5-9,15.
 PU J, HUANG Q, ZHANG W, WANG L. Research progress on treatment process, mechanical properties and corrosion resistance of biomedical Ti alloy[J]. Hot Working Technology, 2024, 53(4):

5-9, 15.

[9] 刘迅, 张云秀. 骨科用钛合金研究进展[J]. 轻工科技, 2021, 37(10): 16-17.

LIU X, ZHANG Y X. Research progress of titanium alloys for orthopedics [J]. Light Industry Science and Technology, 2021, 37 (10): 16-17.

[10] 张聪,贾德君,李范春,徐一通,张源.面向 3D 打印的钛合金点 阵接骨板设计及其仿真[J].上海交通大学学报,2021,55(2): 170-178.

ZHANG C, JIA D J, LI F C, XU Y T, ZHANG Y. Design and simulation of a titanium alloy lattice bone plate for 3D printing[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2021, 55(2): 170-178.

- [11] 郭佳乐,许建霞,刘斌,付步芳,李岩. 3D 打印骨科钛合金医疗器械的性能研究进展[J]. 中国药事,2021,35(4):471-478.
 GUO J L, XU J X, LIU B, FU B F, LI Y. Research progress of 3D-printed orthopedic titanium alloy medical devices[J]. Chinese Pharmaceutical Affairs, 2021, 35(4):471-478.
- [12] ZHU W G, MA C, ZHANG C H, HU K, ZENG X K. Fatigue crack propagation behavior in Ti-6Al-4V alloy with surface gradient structure fabricated by high-energy shot peening[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2023, 33: 3003-3016.
- [13] 李俊. 喷丸对纯钛组织和性能的影响及其生物活性的强化[D]. 南京:南京理工大学,2015.
 LI J. Effect of high degree energy dissertation shot and properties of pure peening titanium oil and structure enhancing bioactivitydioactiv[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2015.
- [14] DAI S, ZHU Y, HUANG Z. Microstructure and tensile behaviour of pure titanium produced after high-energy shot peening[J]. Materials Science and Technology, 2016, 32(13): 1323-1329.
- [15] HUANG R, HAN Y. The effect of SMAT-induced grain refine ment and dislocations on the corrosion behavior of Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn alloy[J]. Materials Science and Engineering: C, 2013, 33 (4): 2353-2359.
- [16] 高文.基于喷丸强化的生物医用镁合金腐蚀和摩擦学特性研究
 [D]. 济南: 济南大学,2017.
 GAO W. Research on corrosion and tribological properties of biomedical magnesium alloy based on shot peening [D]. Jinan: University of Jinan, 2017.
- [17] OLIVER W C, PHARR G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology[J]. Journal of Materials Research, 2004, 19: 3-20.
- [18] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. Journal of Materials Research, 1992, 7(6): 1564-1583.
- [19] DAO M, CHOLLACOOP N, VAN VLIET K J, VENKATESH T A, SURESH S. Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation[J]. Acta Materialia, 2001, 49(19): 3899-3918.
- [20] LIU Y G, LI M Q, LIU H J. Surface nanocrystallization and gradient structure developed in the bulk TC4 alloy processed by shot peening[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016: 186-193.