

生物医用 TC20 钛合金高温 变形行为及本构关系

Hot Deformation Behavior and Constitutive
Relationship of Biomedical TC20 Alloy

刘延辉,姚泽坤,宁永权,郭鸿镇

(西北工业大学 材料科学与工程学院,西安 710072)

LIU Yan-hui, YAO Ze-kun, NING Yong-quan, GUO Hong-zhen

(School of Materials Science and Engineering, Northwestern
Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要:采用 Gleeble-1500 热模拟试验机对 TC20 合金进行等温热模拟压缩实验。分析该合金在变形温度为 750~900℃,应变速率为 0.001~1.0s⁻¹ 条件下的变形行为及流变应力的变化规律。分析不同变形温度和变形速率下的热变形行为及其微观组织的演变规律,观察结果表明:流变应力和微观组织受变形温度和应变速率显著影响;流变应力随变形温度的升高和应变速率的降低而降低,流变应力在经历加工硬化的上升阶段后达到硬化和软化相平衡的稳定阶段。采用双曲正弦模型确定该合金的变形应力指数 n 和变形激活能 Q 分别为 4.43 和 340.908kJ/mol,建立了相应的热变形本构方程为: $\dot{\epsilon} = 2.706 \times 10^{16} [\sinh(0.0091\sigma)]^{5.72} \exp[-340908/(RT)]$ 。

关键词: Ti-6.0Al-7.0Nb;热压缩;应力应变;本构方程

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.07.004

中图分类号: TG 146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)07-0016-06

Abstract: The hot compression behavior of TC20 alloy was investigated by Gleeble-1500 simulation at the deforming temperature range from 750℃ to 900℃ and the strain rate range from 0.001s⁻¹ to 1.0s⁻¹. The organizational structures and flow stress under the different temperature and strain rate were analyzed. The results show that the flow stress and the microstructure are influenced strikingly by both deforming temperature and strain rate; the flow stress decreases with increasing deforming temperature and decreasing strain rate. After work hardening of the rising stage, the flow stresses achieve hardening and softening equilibrium stability stage. The stress exponential n and deformation activation energy Q are obtained on the base of the hyperbolic sin constitutive equations, and they are 4.43 and 340.908kJ/mol, respectively. The constitutive equation of TC20 alloy is: $\dot{\epsilon} = 2.706 \times 10^{16} [\sinh(0.0091\sigma)]^{5.72} \exp[-340908/(RT)]$ 。

Key words: Ti-6.0Al-7.0Nb; hot compression deformation; flow stress and strain; constitutive equation

钛合金的比强度高、力学性能和韧性好,尤其具有抗蚀和生物相容性好、无磁性等特点,因此在生物医学上得到广泛应用^[1-4]。大量的人工关节、齿根等硬组织植入和修复材料都是由钛合金所制造的。早期生物医学用钛材料主要是纯钛和 Ti-6Al-4V。但是,这两种材料均存在明显的缺陷:纯钛强度低;Ti-6Al-4V 中含有对人体有害元素 V,对单体细胞毒性大,能引发对呼吸器官分泌液的刺激性,并对造血系统有害甚至可以诱发癌症。瑞士 Sulzer 医学技术公司成功研制外科植入生物钛合金 TC20(Ti-6Al-7Nb),其力学性能

和 Ti-6Al-4V 合金相当,但不含有毒元素 V,经长期临床应用后,现已被世界医学界所承认。近年来,许多国家致力于研究开发新型不含有害元素的 TC20 外科植入用钛合金材料^[5]。

TC20 钛合金是一种中等强度的双相医用钛合金,其室温组织为 $\alpha + \beta$ ^[6],它兼有 α 钛合金和 β 钛合金两者的优点,且耐蚀性好、生物相容性好,因此广泛地应用于制造医用器械和人体植入物材料。另一方面,与其他钛合金一样,TC20 钛合金在热加工过程中的变形抗力大,多采用等温锻造的方式制造人工关节等

人体植入物。然而,TC20 钛合金的微观组织和生物相容性对变形温度和应变速率又比较敏感。当变形温度和应变速率发生变化时,该合金的微观组织和生物相容性会发生较大的差异。因此,研究 TC20 合金的高温变形行为是十分必要的。本工作通过对 TC20 钛合金进行不同工艺条件下的热模拟压缩实验,测试了其真应力-真应变曲线,观察了变形后的组织,以及建立了钛合金高温变形条件下的流变应力模型和本构方程^[7-9]。

1 实验

1.1 实验材料

实验用 Ti-6.0Al-7.0Nb 钛合金热轧棒材的化学成分(质量分数/%)为:C,0.076;H,0.08;O,0.15;N,0.04;Fe,0.22;Ta,0.45;Al,6.2;Nb,7.3;Ti 余量。

热模拟压缩试样是沿棒材的轴线方向截取的,机械加工成 $\phi 8\text{mm} \times 12\text{mm}$ 的小圆柱,在加工过程中保证端面与试样的轴线垂直,且试样的两端要在磨床上进行打磨,以降低试样两端面的粗糙度。

1.2 实验方案

等温热模拟压缩实验在 Gleeble-1500 热模拟试验机上进行。以 $10\text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速率将试样加热至变形温度并保温 5min,然后按照设定的应变速率进行等温压

缩,每个试样的高度变形量均为 60%。本工作采用变形温率分别为 750,800,850,900 $^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/s}$,变形前保温 5min;初始应变速率分别为 0.001,0.01,0.1, 1 s^{-1} 。压缩完成后采用喷液冷却,以保留变形后的微观组织形貌;然后将试样沿变形方向切开,利用 Olympus-PMG3 型卧式光学显微镜观察金相组织。

2 结果与分析

2.1 真应力-真应变曲线

按不同的工艺方案进行热模拟压缩变形后,得到 TC20 钛合金的真应力-真应变曲线^[9]如图 1 所示。从图 1 中可以看出,随着变形温度的升高和应变速率的减小,医用 TC20 钛合金的流变应力逐渐降低。因此医用 TC20 钛合金属于热敏感型和应变速率敏感型材料。因为随着变形温度的升高,原子的平均动能增大,晶体产生滑移的临界分切应力降低,减小了位错运动和晶间滑移的阻碍作用。另一方面,随着变形温度的升高,动态回复和动态再结晶更容易发生,从而减小了位错密度,抵消了变形过程中产生的加工硬化,进而促使流变应力的降低。从图 1(a)~(c)中可以明显看出,在 850 $^\circ\text{C}$ 以下变形时,随着应变速率的增大,单位时间内塑性变形量增加,位错增值率提高,使位错密度增大,从而导致流变应力增大。

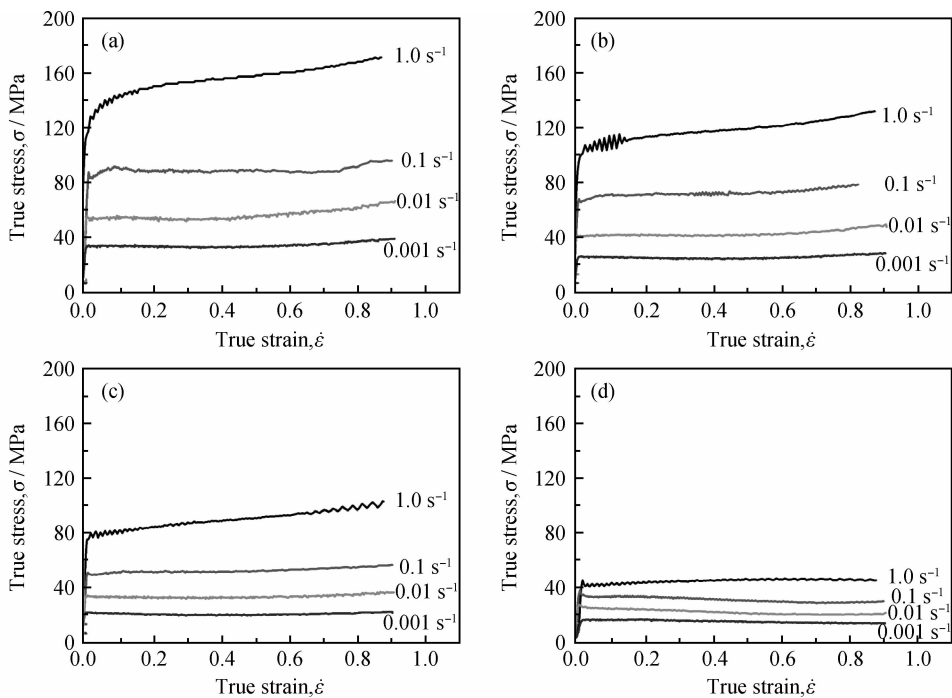


图 1 Ti-6.0Al-7.0Nb 热变形的应力-应变曲线 (a)750 $^\circ\text{C}$;(b)800 $^\circ\text{C}$;(c)850 $^\circ\text{C}$;(d)900 $^\circ\text{C}$
Fig. 1 True stress-strain curves of TC20 alloy hot-compressed at different temperatures and strain rates
(a)750 $^\circ\text{C}$;(b)800 $^\circ\text{C}$;(c)850 $^\circ\text{C}$;(d)900 $^\circ\text{C}$

随着变形温度的升高,材料的流变应力逐渐降低,并且在不同的温度范围内表现出不同的流动特性:变形温度为 750~800℃ 时,材料的加工温度较低,流变应力很大;并且材料的流变应力随着应变速率的增加在较大范围内增大,没有明显的应力峰值。可见在 850℃ 以下温度以 1.0s^{-1} 的应变速率变形时,材料变形机制以加工硬化为主。变形温度为 900℃ 时,材料的加工温度较高,流变应力很小,且真应力-真应变曲线稳定在一个定值,几乎呈水平直线。说明变形引起的加工硬化和动态软化(动态回复和动态再结晶)相平衡。呈现出动态再结晶曲线的特征。以低于 0.1s^{-1} 的应变速率,在 750~900℃ 温度范围内变形时,真应力并不随真应变的增加而增加。说明动态再结晶所需能量达到某一临界值时就能充分进行,而这一能量临界值是温度和时间的函数,温度高时,再结晶核孕育所需时间短,温度低时,再结晶核孕育所需时间长。从图

1 中还可以看到,在 750~900℃ 温度,以 1.0s^{-1} 的应变速率变形时,真应力-真应变曲线出现不连续的应力震荡,Seshacharyulu 等^[10]认为,真应力-真应变曲线的应力震荡表明在此变形条件下,合金内部组织可能发生了 α 片层的球化。文献[11,12]中也指出,真应力-真应变曲线出现的应力震荡是由于固溶元素原子与位错相互作用而产生的类似上、下屈服点现象。当应变速率小于 1.0s^{-1} 时,流变应力随变形程度稳定在一个定值,也呈现出动态再结晶曲线的特征。

图 2 所示为该合金在 750℃ 和 900℃ 分别以 1.0s^{-1} 和 0.001s^{-1} 的应变速率变形后大变形区域的微观组织照片。从图 2(c)中可知,在高的应变速率和高的温度下,变形后的组织发生了明显的动态再结晶,生成大量的细小等轴 α 相。当应变速率较低时,有充分的时间来实现大角度晶界的迁移,晶界迁移吞噬了大量的细小晶粒晶界,使晶粒发生了明显的粗化。

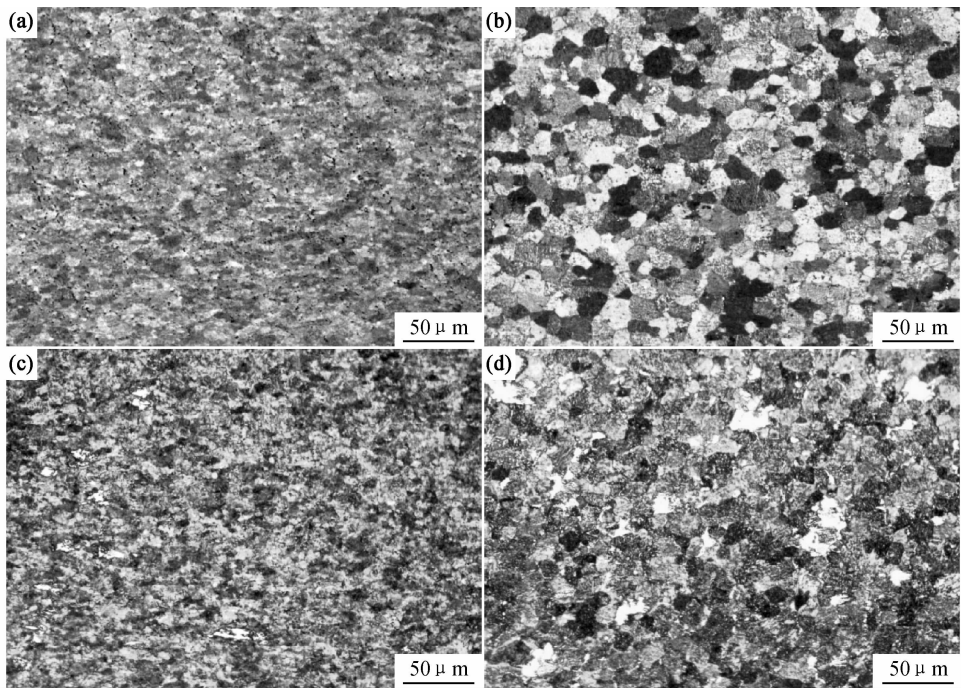


图 2 TC20 钛合金在不同变形温度和应变速率下的显微组织

(a)750℃, 1.0s^{-1} ; (b)750℃, 0.001s^{-1} ; (c)900℃, 1.0s^{-1} ; (d)900℃, 0.001s^{-1}

Fig. 2 Microstructures of TC20 at different temperatures and different strain rates

(a)750℃, 1.0s^{-1} ; (b)750℃, 0.001s^{-1} ; (c)900℃, 1.0s^{-1} ; (d)900℃, 0.001s^{-1}

通过提取真应力-真应变曲线上每个温度和应变速率下的最大应力,分别以温度和流变应力为 X, Y 轴,采用最小二乘法线性回归,绘制成如图 3 所示的最大流变应力与变形温度和应变速率之间的关系图。

从图 3 中可以看出,在同一应变速率下,流变应力随着变形温度的升高而降低。因为当温度升高时,热激活作用增强,原子间的动能增大,临界剪切应力减

弱。另一方面,随着变形温度的升高,动态回复和动态再结晶的软化程度增大,从而促使 TC20 钛合金的流变应力降低。在同一变形温度下,随着变形速率的增加,TC20 钛合金的流变应力显著增大。结果表明 TC20 钛合金在该实验条件下具有较正的应变速率敏感性。因为随着变形速率的增加,单位时间内塑性变形量增加,使得位错增值率显著增大,加工硬化作用更

加显著,使 TC20 的流变应力增大。

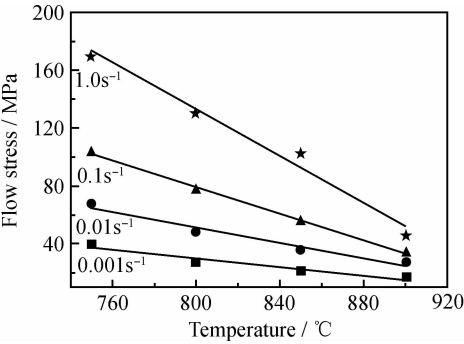


图 3 变形温度和应变速率对流动应力的影响
Fig. 3 Effects of deformation temperature and strain rate on flow stress

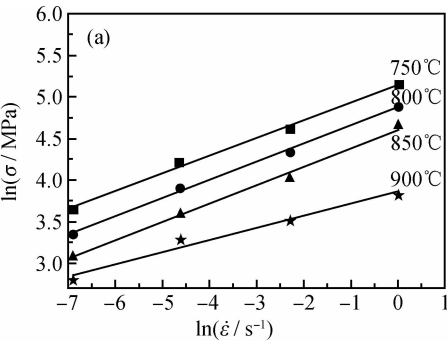
2.2 流变应力模型建立

通过上面的分析可知,医用 TC20 钛合金的流变应力大小受到应变量、应变速率、变形温度明显的影响。与其他金属材料一样,它的高温塑性变形过程主要受热激活过程控制,因此,可以用 Arrhenius 双曲正弦形式的本构方程来描述这种热变形行为^[13-15]。

$\dot{\epsilon} = A[\sinh(\alpha \sigma)]^n \exp[-Q/(RT)]$ (1)

式(1)又可表示为:

$Z = A[\sinh(\alpha \sigma)]^n = \dot{\epsilon} \exp[Q/(RT)]$ (2)



式(1)进行泰勒级数展开可得:
当流变应力较低时($\alpha \sigma < 0.8$),式(1)可简化为幂函数关系式,两边取对数得

$\ln \dot{\epsilon} = \ln A_1 + n_1 \ln \sigma$ (3)

当流变应力较高时($\alpha \sigma > 1.2$),式(1)简化为指数函数关系式,两边取对数得

$\ln \dot{\epsilon} = \ln A_2 + \beta \sigma$ (4)

式中: σ 为流变应力 (MPa); Q 为变形激活能 (kJ/mol); $\dot{\epsilon}$ 为应变速率 (s^{-1}); T 为绝对温度 (K); R 为摩尔气体常数; $A, A_1, A_2, n, n_1, \alpha, \beta$ 为与温度无关的常数; n 为应力指数; α 和 β 为应力调整因子,且常数 α, β, n_1 之间满足关系式

$\alpha = \beta / n_1$ (5)

由式(1)~(4)可推导出式(1)中的各个参数

$\ln \sigma = \ln \dot{\epsilon} / n_1 - \ln A_1 / n_1$ (6)

$\sigma = \ln \dot{\epsilon} / \beta - \ln A_2 / \beta$ (7)

根据真应力-真应变曲线,分别以 $\ln \sigma$ 和 $\ln \dot{\epsilon}$ 、 σ 和 $\ln \dot{\epsilon}$ 为坐标作图,采用最小二乘法进行线性回归,可以得到如图 4 所示的线性关系。低应力方程式(3)中的常数 n_1 取流变应力较低即温度为 850℃ 和 900℃ 两条直线斜率平均值的倒数,得到 $n_1 = 5.72$,高应力方程式(4)中的常数 β 取流变应力较高即温度为 750℃ 和 800℃ 两条直线斜率平均值的倒数,得到 $\beta = 0.052383$,从而求得 $\alpha = \beta / n_1 = 0.0091$ 。

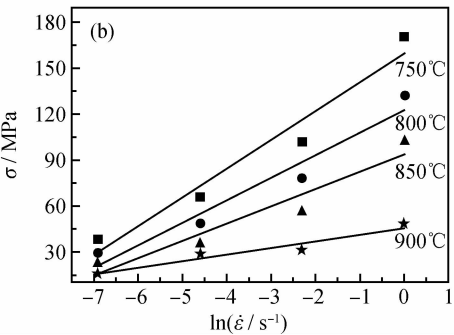


图 4 在不同温度下流变应力与应变速率的关系 (a) $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$; (b) $\sigma - \ln \dot{\epsilon}$

Fig. 4 Relationships between strain rate and flow stress at different temperatures (a) $\ln \sigma - \ln \dot{\epsilon}$; (b) $\sigma - \ln \dot{\epsilon}$

假定变形激活能与温度无关时,由(1)式可得

$\ln \dot{\epsilon} = \ln A + n \ln(\sinh(\alpha \sigma)) - Q/(RT)$ (8)

对温度 T 求偏积分并变形后得

$Q = R \left\{ \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln[\sinh(\alpha \sigma)]} \right\}_T \left\{ \frac{\partial \ln[\sinh(\alpha \sigma)]}{\partial (1/T)} \right\} \dot{\epsilon}$ (9)

由前面求得的参数 α 和真应力-真应变曲线绘制出的 $\ln[\sinh(\alpha \sigma)] - \ln \dot{\epsilon}$ 关系曲线和 $\ln[\sinh(\alpha \sigma)] - 1/T$ 关系曲线分别见图 5 和图 6。由图 5 和图 6 中的直线的斜率的平均值可以求得

$\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln[\sinh(\alpha \sigma)]} = 4.43;$

$\frac{\partial \ln[\sinh(\alpha \sigma)]}{\partial (1/T)} = 9.256 \times 10^3$

将求得的数据代入式(9)中可求得不同变形温度和不同应变速率下的变形激活能的平均值为 Q 为 340.908 kJ/mol。说明医用 TC20 钛合金在($\alpha + \beta$)两相区的变形激活能远高于纯钛 α, β 相的自扩散激活能^[16] ($Q_\alpha = 204$ kJ/mol, $Q_\beta = 166$ kJ/mol),这就意味在

实验方案范围内的变形是扩散以外的其他机制起主导作用。

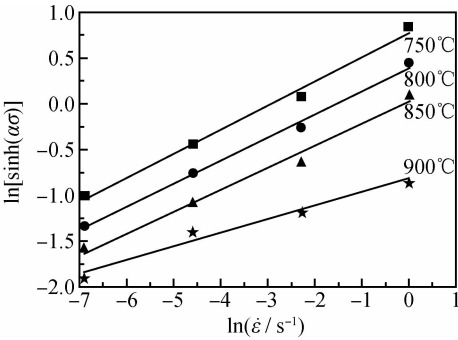


图 5 不同温度下流变应力与应变速率的关系
Fig. 5 Relationship between flow stress and strain rate at different temperatures

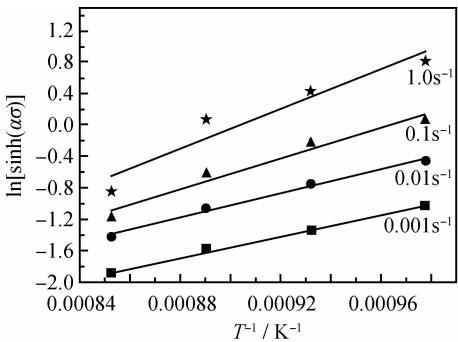


图 6 不同应变速率下流变应力与温度的关系
Fig. 6 Relationship between flow stress and deformation temperatures at different strain rates

将求得的变形激活能代入(2)式有

$$Z = \dot{\epsilon} \exp[340908/(RT)] \tag{10}$$

将不同变形温度下的应变速率代入上式计算,就可以求得对应的 Z 值,结合与其对应的最大应力得到 lnZ-ln[sinh(ασ)]关系曲线如图 7 所示。采用一元线性回归分析得到两者的线性关系为:lnZ=37.837+4.30001ln[sinh(ασ)],图7表明在实验参数范围内

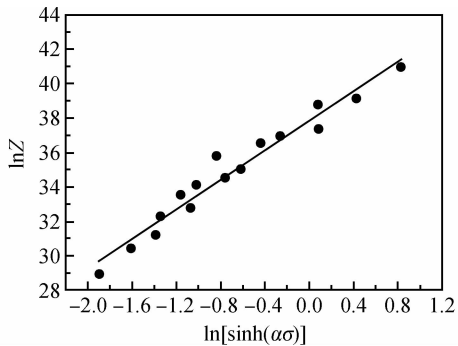


图 7 流变应力与参数 Z 的关系
Fig. 7 Relationship between flow stress and Z parameter

lnZ 和 ln[sinh(ασ)]线性关系吻合得很好,说明此时变形的 σ,ε̇ 和 T 之间关系可用式(1)描述。

将医用 TC20 钛合金材料的常数以及计算得到的变形激活能 Q=340.908kJ/mol,应力指数 n=4.43,应力水平参数 α=0.0091mm²/N,结构因子 A=e³⁷.⁸³⁷=2.706×10¹⁶/s 等参数代入(1)式可得到 Ti-6.0Al-7.0Nb 钛合金 750~900℃热模拟压缩的本构方程为

$$\dot{\epsilon} = 2.706 \times 10^{16} [\sinh(0.0091\sigma)]^{5.72} \exp[-340908/(RT)] \tag{11}$$

3 结论

(1)医用 TC20 钛合金属于热敏感型和应变速率敏感型材料。变形温度和应变速率对其流变应力有显著的影响,流变应力随变形温度的升高而降低,随应变速率的减小而下降,即具有正应变速率的敏感性。当变形温度大于 800℃应变速率小于 0.1s⁻¹时,加工硬化和动态软化相平衡,出现稳态流动特征。

(2)根据建立的流变应力模型,计算出不同变形温度 and 不同应变速率下的变形激活能的平均值为 340.908kJ/mol。远高于纯钛的自扩散激活能,变形是扩散以外的其他机制起主导作用,变形过程中发生动态再结晶。

(3)根据 Arrhenius 双曲正弦形式建立的医用 TC20 钛合金的高温变形本构方程,得到其高温流变应力 σ 与变形温度 T、应变速率 ε̇ 之间满足关系 ε̇ = 2.706 × 10¹⁶ [sinh(0.0091σ)]⁵.⁷² exp[-340908/(RT)]。

参考文献

[1] EISENBARTH E, VELTEN D. Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys [J]. Biomaterials, 2004, 25:5705-5713.
[2] NINOMI M. Recent metallic materials for biomedical applications [J]. Metal Mater Trans A, 2002, 33:477-486.
[3] NINOMI M. Recent mechanical properties of biomedical titanium alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 1998, 243:231-236.
[4] 黄永光. 外科植入用钛及钛合金标准发展现状[J]. 钛工业进展, 2010, (1):1-8.
HUANG Yong-guang. Developments of titanium and titanium alloy and standardization for surgical implant[J]. Titanium Industry Progress, 2010, (1):1-8.
[5] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants-A review[J]. Prog Mater Sci, 2009, 54(3):397-425.
[6] FILIP R, KUBIAK K, ZIAJIA W. The effect of microstructure on the mechanical properties of two-phase titanium alloys [J].

- Journal of Materials Processing Technology, 2003, 133: 84—89.
- [7] 鲍如强, 黄旭, 黄利军, 等. Ti-10V-2Fe-3Al 合金热变形的研究[J]. 材料工程, 2003, (12): 3—6.
- BAO Ru-qiang, HUANG Xu, HUANG Li-jun, et al. Investigation behavior of Ti-10V-2Fe-3Al alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2003, (12): 3—6.
- [8] 滑勇之, 关立文, 刘辛军, 等. 铝合金 7050-T7451 高温高应变率本构方程及修正[J]. 材料工程, 2012, (12): 7—13.
- HUA Yong-zhi, GUAN Li-wen, LIU Xin-jun, et al. Research and revise on constitutive equation of 7050-T7451 aluminum alloy in high strain rate and high temperature condition[J]. Journal of Materials Engineering, 2012, (12): 7—13.
- [9] 沈昌武. TA15、TC11 钛合金热变形材料本构模型研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2007. 24—32.
- [10] SESHACHARYULU T, MEDEIROS S C, FRAZIER W G. Hot working of commercial Ti-6Al-4V with an equiaxed α - β micro-structure: materials modeling considerations [J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 284: 184—194.
- [11] 彭益群. 热变形参数对合金组织与流变应力的影响研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 1989. 50—52.
- [12] 叶文君, 脱祥明, 王世洪. β 21S 钛合金热压缩变形行为[J]. 稀有金属, 2002, 26(1): 23—27.
- YE Wen-jun, TUO Xiang-ming, WANG Shi-hong. Hot press deformation behavior of β 21S titanium alloy [J]. Rare Metals, 2002, 26(1): 23—27.
- [13] 寇琳媛, 金能萍, 张辉, 等. 7150 铝合金高温热压缩变形流变应力行为[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(1): 43—48.
- KOU Lin-yuan, JIN Neng-ping, ZHANG Hui, et al. Flow stress behavior of 7150 aluminum alloy during hot compression deformation at elevated temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2010, 20(1): 43—48.
- [14] MAJTA J, BATOR A. Effects of dynamic grain boundary migration during the hot compression of high stacking fault energy metals[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 125/126: 77—83.
- [15] JONAS J J, SELLARS C M, TEGART W J. Strength and structure under hot working conditions[J]. TEGART Int Metal Reviews, 1996, 14(2): 1—24.
- [16] 曾卫东, 周义刚, 俞汗青. 应用 Zener-Hollomon 因子 Ti-17 的高温压缩行为[J]. 西北工业大学学报, 1996, 14(2): 166—168.
- ZENG Wei-dong, ZHOU Yi-gang, YU Han-qing. On mechanism underlying high temperature compressive behavior of Ti-17 alloy [J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 1996, 14(2): 166—168.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金(51101119, 51175431); 中国博士后科学基金(2012T50818)
- 收稿日期:**2012-11-03; **修订日期:**2013-06-25
- 通讯作者:**姚泽坤(1952—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事航宇材料热成形理论、工艺及组织性能控制, 双合金构件的成形技术等研究, 联系地址: 陕西省西安市友谊西路 127 号西北工业大学材料学院(710072), E-mail: yzkun@nwpu.edu.cn
-