



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101921929 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201010268245. 4

CN 101215655 A, 2008. 07. 09, 说明书第 2

(22) 申请日 2010. 09. 02

页.

(73) 专利权人 上海交通大学

Liqiang Wang et al. Influence of cold deformation on martensite transformation and mechanical properties of Ti-Nb-Ta-Zr alloy. 《Journal of Alloys and Compounds》. 2008, (第 469 期), 512.

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 王立强 位倩倩 吕维洁 覃继宁
张荻

审查员 徐方明

(74) 专利代理机构 上海交达专利事务所 31201
代理人 王锡麟 王桂忠

(51) Int. Cl.

C22C 14/00 (2006. 01)

C22C 1/02 (2006. 01)

C22F 1/18 (2006. 01)

A61L 27/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1648268 A, 2005. 08. 03, 说明书第 10 页.

US 5545227 A, 1996. 08. 13, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

用于骨科植入的含氧医用 β 钛合金及其制备方法

(57) 摘要

一种医疗器械技术领域的用于骨科植入的含氧医用 β 钛合金及其制备方法, 通过将合金配料进行真空自耗熔炼处理得到 Ti-Nb-Zr-Ta 合金后, 再经非自耗熔炼处理后依次进行热处理和热加工, 实现医用 β 钛合金的制备, 得到含氧医用 β 钛合金, 其质量百分比为: 氧元素 0. 13wt% - 0. 53wt%。所述钛合金的成分及质量百分比为: Ti60%、Nb35%、Zr3% 以及 Ta2%。本发明选取生物安全性元素, 通过加入较高含量的 β 稳定元素使得合金具有很好的冷加工性能, 通过向合金中增加氧元素的含量来强化合金, 通过不同含量氧元素的添加来优化氧元素比例, 使得合金具有较高强度, 同时具有较低弹性模量。

1. 一种用于骨科植入的含氧医用 β 钛合金的制备方法,该含氧医用 β 钛合金含有氧元素 0.13wt% -0.53wt%,其特征在于,所述方法通过将合金配料进行真空自耗熔炼处理得到 Ti-Nb-Zr-Ta 合金后,再经非自耗熔炼处理后依次进行热处理和热加工,实现医用 β 钛合金的制备;

所述的合金配料为 60 重量份的 Ti 元素、35 重量份的 Nb 元素、3 重量份的 Zr 元素和 2 重量份的 Ta 元素;

所述的真空自耗熔炼处理是指:将合金配料置于真空自耗电弧炉中反复熔炼三次得到铸锭后,将铸锭在 950℃ 开坯锻造,后经过 780℃ 均匀化退火半小时,得到 Ti-Nb-Zr-Ta 合金;

所述的非自耗熔炼处理是指:将 Ti-Nb-Zr-Ta 合金切成块状试样后加入 TiO_2 粉末,采用真空非自耗熔炼方式制备得到 Ti-Nb-Zr-Ta-O 纽扣锭;

所述的真空非自耗熔炼方式是指:在 950℃ 环境下进行热轧,在 780℃ 固溶处理半小时后空冷;

所述的热处理是指:将非自耗熔炼处理后的合金置于 780℃ 固溶处理半小时后空冷;

所述的热加工是指:将热处理后的合金置于 950℃ 中半小时后采用二辊轧机轧制,道次变形率控制在 5-15%,轧制变形为厚度 1.5-2.5mm,制成医用 β 钛合金。

用于骨科植入的含氧医用 β 钛合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种医用器械技术领域的材质及其制备方法,具体是一种用于骨科植入的含氧医用 β 钛合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 在当今医用材料领域中,骨科中的用于制造各种人工关节、人工骨及各种内、外固定器械;牙科中的主要用于制造义齿、填充体、种植体、矫形丝及各种辅助治疗器件的材料需求越来越多。所有生物医用材料中,金属材料应用最早,而且在目前临床中的应用也仍最为广泛。最初用于临床的金属材料是具有一定抗蚀性能的不锈钢,其中最为常用的是 316L 奥氏体不锈钢,以后又发展了 Co-Cr 合金,此系列合金在生物环境中具有好的抗腐蚀性和强度,因此广泛应用于生物医用领域。40 年代初期,Bothe 等发表了有关多种金属种植体与骨之间反应的文章,随后将钛引入生物医学领域。他们将几种金属,包括钛、不锈钢和 Co-Cr 合金植入鼠的股骨中,结果发现钛与骨之间无任何不良反应,从而开辟了钛合金在生体医用领域的新时代。由于钛合金具有高的生物相容性、低密度、低弹性模量、高强度、耐体液腐蚀等优点,广泛应用于医用领域。

[0003] 根据钛合金的类型 (α , $\alpha + \beta$, β),一般可将生物医用钛合金的应用和发展可大致分为三代。第一代以纯钛和 Ti-6Al-4V 为代表, Ti-6Al-4V 超低间隙 (ELI) 合金具有较好的生物相容性,耐蚀性和机械性能,是至今使用最广泛的外科植入材料。第二代是以 Ti-5Al-2.5Fe 和 Ti-6Al-7Nb 为代表的 $\alpha + \beta$ 型合金,不含对身体有毒性元素 V 的 Ti-6Al-7Nb 和 Ti-5Al-2.5Fe 两种 $\alpha + \beta$ 钛合金,具有和 Ti-6Al-4V ELI 合金相似的机械性能,也广泛应用于外科领域。相对于人骨 10-30GPa 的弹性模量,该类钛合金具有较大的弹性模量,植入体内容易造成“应力屏蔽”现象。因此,开发具有较低弹性模量的第三代钛合金成为 90 年代生物医用钛合金的发展方向。进入 90 年代初期, Ti-Mo 系 β 型钛合金作为医用材料得到了广泛研究。如 Ti-12Mo-6Zr-2Fe、Ti-15Mo-5Zr-3Al 和 Ti-15Mo-3Nb-0.30(21SRx) 等。该类合金具有更高的拉伸强度、断裂韧性,更好的耐磨损性能,但是这类合金的弹性模量仍高于骨弹性模量。设计和开发具有更低的弹性模量的 β 钛合金成为医用钛合金材料开发的重点。在生物医用钛合金的研究中发现,某些金属离子会和人体器官发生反应,长期的植入体内会对身体造成毒性作用。因此,减少和避免合金化元素对身体的毒性作用显得尤为重要。

[0004] 经过对现有技术的检索发现,Steinemann S.G, Corrosion of titanium and titanium alloys for surgical implants. Titanium' 84 Science and Technology, vol. 2. Munich, Deutsche Gesellschaft Fur Metallkunde EV 1985, 2:1373-1379. (外科植入用钛及钛合金的耐腐蚀性研究) 对比了不锈钢,钴-铬-钼-镍合金,钛,钽,锆,铌,钨等活体植入材料腐蚀的线性极化研究结果,并给出这些数据与体外实验的对比。结果表明, V、Ni、Co 为生物毒性元素,钛,钽,锆,铌等元素具有好的生物安全性,在外科植物材料一定的优势且 V、Ni、Co 为生物毒性元素。

[0005] Kawahara H, Cytotoxicity of implantable metals and alloys. Bull. Jpn. Inst. Met., 1992, 31(12):1033-1039. (植入物金属材料的细胞毒性) 记载了通过对植入物金属材料的细胞毒性试验研究发现, Al、Fe 对人体有毒性作用, Al、Fe 对人体有毒性作用。

[0006] Okazaki Y, Ito Y, Kyo K, Tateisi T, Corrosion resistance and corrosion fatigue strength of new titanium alloys for medical implants without V and Al, Mater. Sci. Eng. A, 1996, 213:138-147. (不含 V 和 Al 元素的新型植入医用钛合金的耐蚀性和耐蚀疲劳强度研究) 中记载了: 经过大量的实验表明, 对比了 Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0.2Pd-0.20-0.05N, Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd-0.20 合金与低间隙 Ti-6Al-4V, Ti-6Al-2Nb-1Ta 和纯钛的耐蚀性和耐蚀疲劳强度, 得出由 Nb、Ta、Zr 和 Sn 等元素组成的钛合金具有好的耐蚀性和耐蚀疲劳强度。

[0007] 综上所述, 因而含有 Nb、Ta、Zr、和 Sn 等元素的低弹性模量 β 钛合金具有较大的应用潜力。目前以 Ti-Mo, Ti-Nb, Ti-Ta 和 Ti-Zr 为基体的 β 钛合金得到广泛的研究, 相比较其他常用的钛合金, 这类合金组合可以获得低的弹性模量, 或者具有高的强度。Ti-Nb 基合金由于具有低的弹性模量和较好的形状记忆效应, 是最有潜力开发使用的医用钛合金。一些 Ti-Nb 基的亚稳定钛合金已经得到了应用, 如 Ti-13Nb-13Zr, Ti-35Nb-5Ta-7Zr, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, Ti-39Nb-5.1Ta-7.1Zr (TNTZ) 和 Ti-34Nb-9Zr-8Ta。这些钛合金在获得低的弹性模量的同时却造成合金强度较低。有的弹性模量较高, 但合金的强度却不足 600MPa, 如 Ti-35Nb-5Ta-7Zr。为了满足生物医用材料好的生物相容性的特点外, 还应该使得材料具有中等的强度和较低的弹性模量。一般来讲, 材料的抗拉强度大于 650MPa, 弹性模量在 70GPa 以下, 可满足骨科, 牙科等生物医用领域的应用。

发明内容

[0008] 本发明针对现有技术存在的上述不足, 提供一种用于骨科植入的含氧医用 β 钛合金及其制备方法, 制备得到的合金安全无毒, 可广泛应用于骨科, 牙科等医疗器械领域。

[0009] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0010] 本发明涉及一种用于骨科植入的含氧医用 β 钛合金, 其质量百分比为: 氧元素 0.13wt% -0.53wt%, 所述的钛合金的成分及质量百分比为: Ti60%、Nb35%、Zr3% 以及 Ta2%。

[0011] 本发明涉及上述用于骨科植入的含氧医用 β 钛合金的制备方法, 通过将合金配料进行真空自耗熔炼处理得到 Ti-Nb-Zr-Ta 合金后, 再经非自耗熔炼处理后依次进行热处理和热加工, 实现医用 β 钛合金的制备。

[0012] 所述的合金配料为 60 重量份的 Ti 元素、35 重量份的 Nb 元素、3 重量份的 Zr 元素和 2 重量份的 Ta 元素。

[0013] 所述的真空自耗熔炼处理是指: 将合金配料置于真空自耗电弧炉中反复熔炼三次得到铸锭后, 将铸锭在 950℃ 开坯锻造, 后经过 780℃ 均匀化退火半小时, 得到 Ti-Nb-Zr-Ta 合金。

[0014] 所述的非自耗熔炼处理是指: 将 Ti-Nb-Zr-Ta 合金切成块状试样后加入 TiO_2 粉末, 采用真空非自耗熔炼方式制备得到 Ti-Nb-Zr-Ta-O 纽扣锭。

[0015] 所述的真空非自耗熔炼方式是指: 在 950℃ 环境下进行热轧, 在 780℃ 固溶处理半

小时后空冷。

[0016] 所述的热处理是指：将非自耗熔炼处理后的合金置于 780℃ 固溶处理半小时后空冷。

[0017] 所述的热加工是指：将热处理后的合金置于 950℃ 中半小时后采用二辊轧机轧制，道次变形率控制在 5-15%，轧制变形为厚度 1.5-2.5mm，制成医用 β 钛合金。

[0018] 经过真空非自耗熔炼得到的不同氧含量的 Ti-Nb-Zr-Ta-O 合金的综合性能有明显的改善，相比较 Ti-Nb-Zr-Ta 合金的强度，Ti-Nb-Zr-Ta-O 合金的强度有明显的提高；本发明制备得到的钛合金选取生物安全性元素，通过加入较高含量的 β 稳定元素使得合金具有很好的冷加工性能，通过向合金中增加氧元素的含量来强化合金，通过不同含量氧元素的添加来优化氧元素比例，使得合金具有较高强度，同时具有较低弹性模量。

具体实施方式

[0019] 下面对本发明的实施例作详细说明，本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施，给出了详细的实施方式和具体的操作过程，但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0020] 实施例 1

[0021] 采用真空非自耗熔炼方法制备 Ti-Nb-Zr-Ta-O 合金。将真空自耗熔炼的 Ti-Nb-Zr-Ta 合金切成块状试样。切 80g 合金块，加入 TiO₂ 粉末 0.27g。纽扣铸锭的重量百分比为：Ti：60%，Nb：35%，Zr：3%，Ta：2%，O：0.13wt% 原料在磁控钨极纽扣电弧炉中熔炼。熔炼炉真空度为 6.6×10^{-3} Pa，钨电极升降由微电机驱动；点燃电弧方法为高频火花点弧，电弧点燃后自动切断高频的安全装置。一般工作电流为 700-800A，最大熔炼电流为 1250A。在熔炼过程中使用电磁搅拌装置，以确保各组充分反应并且熔炼均匀。为确保成分的均匀性，每个样品熔炼后，再翻转重熔，反复熔炼四次。最后浇铸成 70mm×30mm×10mm 的板条。熔炼出来的方形试样，表面质量较好，未见大的夹杂和气孔，将浇铸的试样在 950℃ 热轧成厚度为 0.5mm 的板条。试样在 780℃ 固溶处理半小时，试样的化学成分如表 2 所示。用电火花线切割成拉伸试样，试样尺寸如实例 1 所示。测得室温拉伸性能数据为：

[0022] 抗拉强度：771.62MPa，屈服强度：650.27MPa，弹性模量：58.97GPa，延伸率：9.75%。

[0023] 表 2 Ti-35Nb-3Zr-2Ta-O (wt%) 化学成分

合金	元素含量				
	Nb	Zr	Ta	O	Ti
Ti-35Nb-3Zr-2Ta-O	34.60	3.04	2.70	0.134	bal.

[0025] 实施例 2

[0026] 其他条件同实施例 1，加入 TiO₂ 粉末 0.53g，纽扣铸锭的重量百分比为：Ti：65%，Nb：35%，Zr：3%，Ta：2%，O：0.26wt% 样的化学成分如表 3 所示。测得室温拉伸性能数据为：

[0027] 抗拉强度：756.86MPa，屈服强度：558.33MPa，弹性模量：65.00GPa，延伸率：17.80%。

[0028] 表 3Ti-35Nb-3Zr-2Ta-O(wt%) 化学成分

合金	元素含量				
	Nb	Zr	Ta	O	Ti
Ti-35Nb-3Zr-2Ta-O	34.60	3.04	2.70	0.268	bal.

[0030] 实施例 3

[0031] 其他条件同实施例 1, 加入 TiO_2 粉末 0.80g, 纽扣铸锭的重量百分比为 :Ti :65%, Nb :35%, Zr :3%, Ta :2%, O :0.40wt% 样的化学成分如表 4 所示。测得室温拉伸性能数据为 :

[0032] 表 4Ti-35Nb-3Zr-2Ta-O(wt%) 化学成分

合金	元素含量				
	Nb	Zr	Ta	O	Ti
Ti-35Nb-3Zr-2Ta-O	34.60	3.04	2.70	0.40	bal.

[0034] 实施例 4

[0035] 其他条件同实施例 1, 加入 TiO_2 粉末 1.07g, 纽扣铸锭的重量百分比为 :Ti :65%, Nb :35%, Zr :3%, Ta :2%, O :0.53% 样的化学成分如表 5 所示。测得室温拉伸性能数据为 :

[0036] 抗拉强度 :883.07MPa, 屈服强度 :726.00MPa, 弹性模量 :90.91Pa, 延伸率 :0.87%。

[0037] 表 5Ti-35Nb-3Zr-2Ta-O(wt%) 化学成分

合金	元素含量				
	Nb	Zr	Ta	O	Ti
Ti-35Nb-3Zr-2Ta-O	34.60	3.04	2.70	0.53	bal.

[0040] 对比例

[0041] 真空自耗熔炼 Ti-Nb-Zr-Ta 合金, Nb 以中间合金 TiNb(Nb 含量 50% wt) 方式加入, Zr 元素以锆板方式加入, 元素 Ta 以钽板方式加入, 采用一级海绵钛。将压制好的电极采用氩弧焊与辅助电极连接。为了保证铸锭化学成分的均匀, 铸锭至少重熔三次。熔炼好的一次锭经机加工后用氩弧焊与辅助电极焊接, 重新在真空自耗电弧炉熔炼。将合金按比例配比后在真空自耗电弧炉中反复熔炼三次, 确保成分均匀。铸锭在 950℃ 开坯锻造, 锻成 180mm×70mm×30mm 的方坯。后经过 780℃ 均匀化退火半小时, 空冷制得本合金。合金的化学成分如表 1 所示。用线切割切成拉伸试样, 并用金相砂纸将表面磨光以消除表面缺陷。拉伸试样标距段长度为 20mm, 厚度为 1.5mm。拉伸速度为 $1.5 \times 10^{-4} s^{-1}$, 测得合金的室温拉伸力学性能数值为 :

[0042] 抗拉强度 :537.56MPa, 屈服强度 :325.39MPa, 弹性模量 :56.50GPa, 延伸率 :17.74%。

[0043] 表 1Ti-35Nb-3Zr-2Ta(wt%) 化学成分

[0044]	合金	元素含量			
		Nb	Zr	Ta	Ti
	Ti-35Nb-3Zr-2Ta	34.60	3.04	2.70	bal.