

鈦合金應用在生醫元件之製程(精密鑄造)開發及生物相容性之研究-- 以骨折固定器支架為例

計劃編號：NSC 91 - 2216 - E - 002 - 022

執行期限：91 年 08 月 01 日 至 92 年 07 月 31 日

主持人：潘永寧 國立臺灣大學機械工程學系暨研究所

計劃參與人員：洪炎輝 國立臺灣大學機械工程學系暨研究所

摘要

本研究係以生醫級 Ti-6Al-4V 鈦合金為素材，經鑄造及熱滾軋後，探討合金之內部及表層組織特性。研究結果顯示，鑄造後之晶粒變粗，且表層具有一 α case，而氧化層厚度 $< 0.2 \mu\text{m}$ 。經不同溫度熱滾軋後，材料內部顯微組織發生明顯變化，經 900 熱滾軋後其晶粒變細，但 1000 及 1100 熱滾軋後其晶粒變粗。又，經 1000 熱滾軋後，再經 800 熱滾軋可使原粗大化之組織變細。此外，經熱滾軋後之試片在表面形成一厚的氧化層，其厚度隨熱作溫度之升高而增加，900 之厚度約 $8 \mu\text{m}$ ，1000 及 1100 之厚度約 $12\sim 13 \mu\text{m}$ ，氧化層之主要組成物為 TiO_2 、 TiN 及 Al_2O_3 。
關鍵詞：生醫級 Ti-6Al-4V 鈦合金、鑄造、熱滾軋

ABSTRACT

The purpose of this research was aimed to evaluate the bulk and the superficial microstructures of the as-cast and the hot-rolled biomedical titanium alloy (Ti-6Al-4V-ELI). The results show that the microstructure of the as-cast parts becomes coarser when compared with the raw materials. In addition, an α case was present at the surface. On the other hand, rolling temperature exerts a significant influence on the bulk microstructure; a slightly refined structure was obtained for rolling at 900 , while a substantial coarse structure was obtained for rolling at 1000 and 1100 . However, the already coarsened structure of the 1000 -rolled alloy can be refined again by rolling at temperatures below the + transformation temperature, i.e., 957 . Furthermore, oxide layers can be observed at the surface of the hot-rolled specimens, with the thickness increased with increasing rolling temperature and ranging from $8 \mu\text{m}$ to $13 \mu\text{m}$. The oxide layers consist mainly of TiO_2 , TiN and Al_2O_3 .
Keywords: Ti-6Al-4V-ELI, casting, hot-rolling.

1、前言

鈦及鈦合金由於具有高比強度、抗蝕性及良好的生物相容性 (biocompatibility) [1-3]，目前廣泛被應用於牙科、骨科及外科手術上。其加工方式有切削、熱加工及鑄造等，隨著加工方式不同，受加工材料顯微組織及表層性質也隨著改變，而材料顯微結構及表層性質與其機械性質、抗蝕性及生物相容性息息相關，如 ASTM F136[4]對生醫用鈦合金加工後，必需具有微細等軸 $\alpha + \beta$ 相，另表層形成 α case，也必需除去，使材料具備一定機械性質及避免表層有硬脆組織，影響材料疲勞強度；而 ASTM F1108[5]對生醫用鈦合金鑄造後顯微結構及表層性質如何並未做探討，其與其它加工方式後之顯微結構及表層性質有何不同，皆等待去探討之問題。

本研究係以生醫級 Ti-6Al-4V 鈦合金施以鑄造及熱滾

軋後，探討內部其顯微組織及表層性質之變化情形。

2、實驗方法

2.1 原素材之成份

本實驗係以生醫級 Ti-6Al-4V 為素材，以 X 光螢光分析儀 (X-Ray Fluorescence Analyzer，簡稱 XRF) 分析其成份，結果如表 1 所示。

2.2 鑄造

將素材經由真空感應殼式熔解爐 (Vacuum Induction Skull Melting Furnace) 重熔後澆鑄成試片，造模使用之陶模材料係以 ZrO_2 膠液 + ZrO_2 砂為面層，以馬來漿 + 馬來砂為被覆層。將鑄件去除陶殼，並做噴砂處理後，進行顯微組織觀察及表層組織之分析。

2.3 滾軋

將素材分別經 900、1000 及 1100 滾軋；在每一滾軋溫度到達後保持 1 小時，其中一組試片取出使其空冷至室溫後觀察顯微組織及表層組織；另一組試片取出進行滾軋，每次滾軋量約 3%，滾軋完成後再放回爐子加熱到原溫度保持 1 小時，如此反覆進行至總滾軋量約 20%，然後將試片空冷至室溫。另外，將 1000 滾軋後經空冷試片，接著再經 800 滾軋，每次滾軋量約 3%，滾軋完成後再放回爐子加熱到 800 保持 1 小時，如此反覆進行至總滾軋量約 20%，然後將試片空冷至室溫。然後再經 900 分別保持 4、8、16 及 24 小時之退火處理，最後觀察各階段之顯微組織。

2.4 內部顯微組織分析

將素材及各種加工後材料，以光學顯微鏡(OM) 進行顯微組織分析，所使用的腐蝕液為 2ml HF + 3ml HCl + 5 ml HNO₃ + 190 ml H₂O[6]，腐蝕時間約為 20 秒鐘。

2.5 表層特性分析

將各種加工後之試片，以 SEM 觀察其表層組織，並以 X 射線光電子能譜儀 (X-ray Photoelectron Spectrometry, XPS) 分析表層特性，以 Ar 離子濺蝕達 2000 Å (以 Ta₂O₅ 為參考)。

3、實驗結果

3.1 原素材之顯微組織及熱分析

以 DTA 分析 + 相變態點溫度，如圖 1 示。由圖可知相變態點溫度介於 957 ~ 997 之間，而在 997 完全變態為 相。Ti-6Al-4V 之相圖示意圖，如圖 2 所示 [7]。另以光學顯微鏡進行原素材顯微組織分析，如圖 3 所示。

3.2 鑄造狀態之顯微組織

圖 4 為鑄造狀態之顯微組織，基材晶粒較素材粗大，其外層具有一 α case。圖 5 為鑄造後經 900 保持 1 小時退火處理之顯微組織，其晶粒比鑄造狀態時稍粗大。圖 6 為鑄件經噴砂處理後之表層組織，並未觀察到氧化層。圖 7 為表層組織在 0.2 μ m 處之 XPS 分析結果，亦無明確氧化物存在之跡象。

3.3 滾軋製程對於顯微組織之影響

圖 8、圖 9 及圖 10 為素材分別加熱到 900、1000 及 1100 保持 1 小時後之顯微組織，而圖 11、圖 12 及圖 13 為分別經 900、1000 及 1100 滾軋後之顯微組織。經 900 滾軋後其晶粒呈細化現象，但經 1000 及 1100 滾軋後之晶粒則呈現粗大化。將 1000 滾軋後之試片再經 800 滾軋會產生晶粒細化，如圖 14 所示。圖 15(a)~圖 15(d) 為經 1000 滾軋後再經 800 滾軋，最後再施以 900 不同時間 (4、8、16 及 24 小時) 退火處理之顯微組織，其晶粒呈現隨退火時間增加而逐漸增大之現象。

圖 16、圖 17 及圖 18 為素材分別經 900、1000 及 1100 加熱 (尚未滾軋) 之表層組織，在 900 時，氧化層厚度約 8 μ m，在 1000 時，氧化層厚度約 13 μ m，在 1100 時，氧化層厚度約 12 μ m，且氧化層皆具有孔洞，經 XPS 分析結果，其氧化物以 TiO₂、TiN 及 Al₂O₃ 為主，如圖 19 所示。

4、討論

4.1 鑄造

由圖 3 (原素材) 及圖 4 (鑄態) 之比較可知，鑄態之晶粒顯較原素材為粗大，此係因為本研究之鑄模係採用陶模，其熱傳係數很低，因此冷卻速率慢，故鑄造狀態所得之晶粒較粗大。其次，鑄件之外層組織具有一 α case，為一硬脆組織，對合金之機械性質有不良影響，一般可以機械加工或化學腐蝕方式將其去除 [5]。另外，鑄件經 900 -1hr 之退火處理後，晶粒仍舊呈現粗大 (圖 5)，故鑄態組織無法以退火熱處理來細化晶粒。

4.2 滾軋

圖 11 為原素材經 900 滾軋後之顯微組織，其晶粒較細，素材升溫到 900 滾軋時，依圖 1 及圖 2 所示，合金係位於 + 兩相區，由於滾軋加工效應造成晶粒細化比溫度效應造成晶粒粗化來得大，平行於滾軋方向的晶粒會拉長、壓扁，而垂直於滾軋方向的晶粒則折皺成“<<”字形 [8]，隨著變形程度增加，最後形成許多小質點，此時溫度效應促使材料再結晶，但並未發生晶粒成長，故材料經 900 滾軋後之顯微組織呈現晶粒細化的結果。圖 12 及圖 13 為素材經 1000 及 1100 滾軋後之顯微組織，其晶粒明顯粗大化，由於滾軋時，每次加工量很小 (約 3%)，因此加工效應影響亦小，但溫度效應則會造成晶粒粗大化。材料

在相區進行熱加工後而造成晶粒粗大後，可在 + 兩相區再施以熱加工，以使晶粒回復到較細化的組織，如圖 14 所示。晶粒回復後，如在 900 經不同時間（4、8、16 及 24 小時）退火處理後，可促使晶粒發生再結晶，如圖 15 所示，而進一步達到細化晶粒。

4.3 實際應用

對於生醫用鈦合金鑄造加工程序，鑄件品質要求係以得到無縮孔、氣孔及裂縫等缺陷為主，而外層顯微組織以得到無 case 為主，其中 case 可以機械加工或化學腐蝕方式將其去除。對於滾軋製程，基材顯微組織以得到等軸晶狀相及沿晶相為最佳，外層組織亦以得到無 case，表層顯微組織以得到無銹皮（descale）為最佳，如有 case 則可以機械加工方法去除，而銹皮則以下列方法去除之：（1）酸洗，（2）噴砂，（3）機械加工，（4）上述方法組合。

5、結論

- 1、鑄造後之晶粒變粗，外層顯微組織具有一 case。
- 2、經 900 熱滾軋後之晶粒會變細，表層組織存在一氧化層，其厚度約 8 m，經 1000 及 1100 熱滾軋後之晶粒變粗，表層組織亦以氧化層為主，其厚度約 12~13 m，氧化層主要組成為 TiO_2 、 TiN 及 Al_2O_3 。為得到細晶粒相及沿晶相，熱滾軋溫度應控制在 + 相變態溫度（957 ~997）以下，建議在 957 以下為佳。

6、參考文獻

- 1.U.Zwicker, K. Buhler, and R. Muller: in Titanium '80 Science and Technology, H. Kimura and O. Izumi, eds., AIME, New York, NY, 1980, p. 505~514.
- 2.M.J.Donachie,Jr.:Titanium; A Technical Guide, ASM, Metals Park, OH, 1988, p.1~19.
- 3.P. J. Bania: Beta Titanium Alloys in the 1990's, D. Eylon, R. R. Boyer, and D. A. Koss, eds., TMS, Warrendale, PA, 1993, p. 3~14.
- 4.ASTM Standards Specification, ASTM, PA, 2000. F136-98
- 5.ASTM Standards Specification, ASTM, PA, 2000. F1108-97a.
- 6.Metal handbook: Atlas of Microstructures of Industrial alloys. 8th ed., ASM INTERNATIONAL, Metals Park, OH, 1988, p.33.
7. M.J.Donachie,Jr.:Titanium; A Technical Guide, ASM, Metals Park, OH, 1988, p.342.
- 8.C. M. Chang, Correlation Study of Characteristics and Working Parameter in Ti-6Al-4V Forging Process, Master Thesis, Nation Cheng Kung University, Tainan, Taiwan, 1999.p.68.

Table Chemical compositions of Ti-6Al-4V-ELI (wt %).

Element	ASTM F136	Raw material
Al	5.5-6.5	5.91
V	3.5-4.5	4.00
N, Max	0.05	0.0046
C, Max	0.08	0.008
H, Max	0.012	0.0043
Fe,Max	0.25	0.17
O, Max	0.13	0.11
Ti	balance	balance

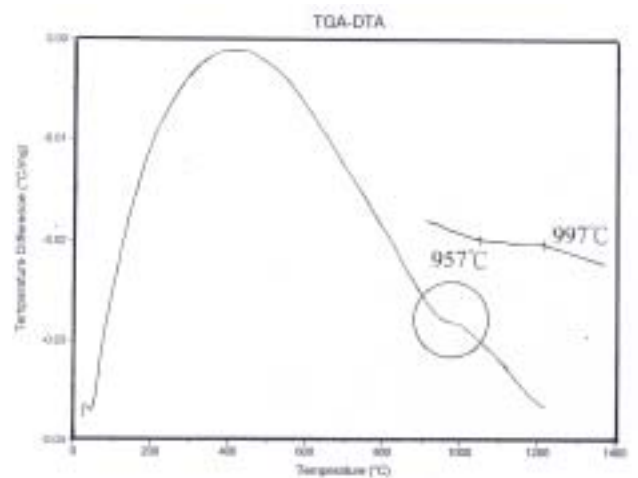


Fig. 1 The DTA (differential thermal analysis) of the Ti-6Al-4V alloy.

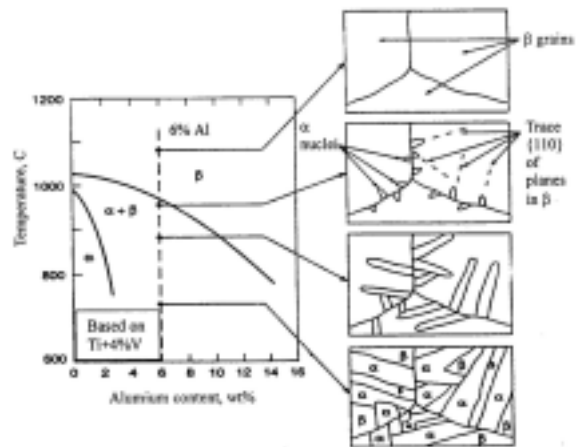


Fig. 2 The phase diagram of the Ti-6Al-4V alloy.[7]

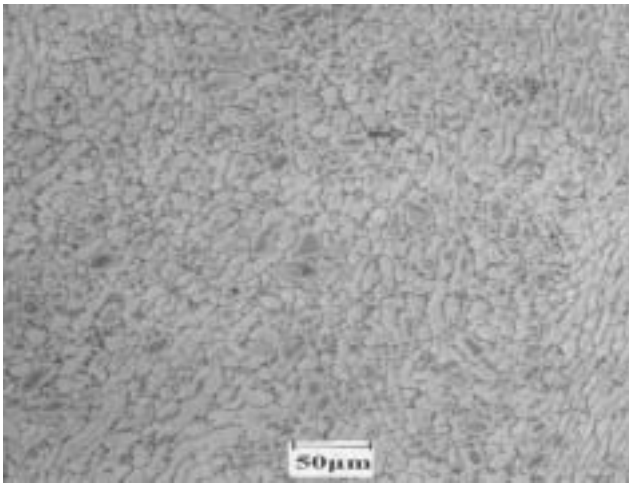


Fig. 3 The microstructure of the raw material



Fig.5 The as-cast microstructure of the Ti-6Al-4V alloy that was annealed at 900 for 1hr.



Fig.4 The as-cast microstructure of the Ti-6Al-4V alloy.

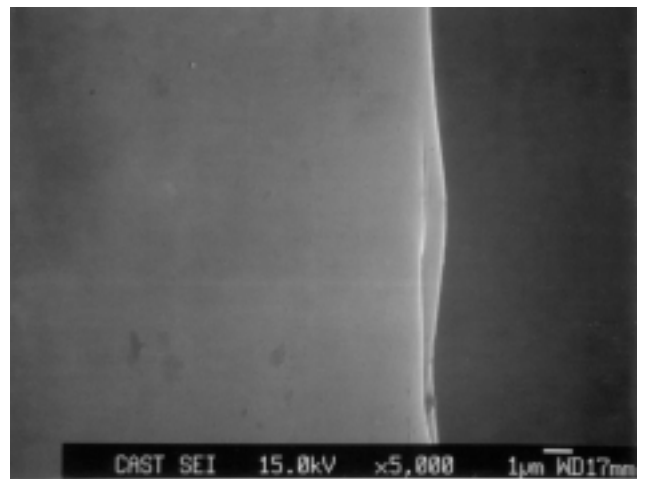


Fig.6 The surface characteristics of the Ti-6Al-4V alloy after casting.

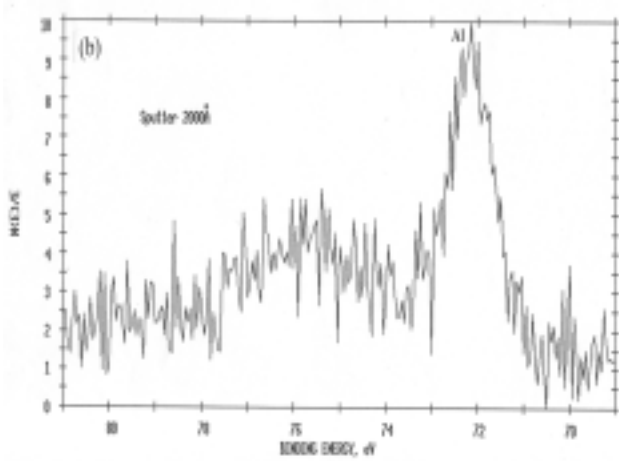
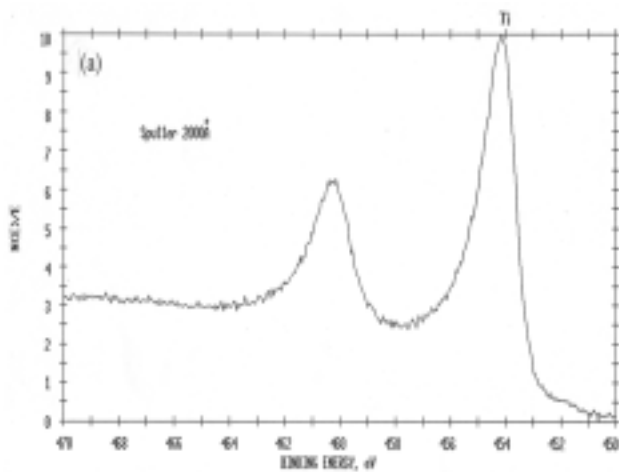


Fig. 7. The XPS spectrum of Ti and Al at the surface of the specimen after casting (a) Ti, (b) Al.

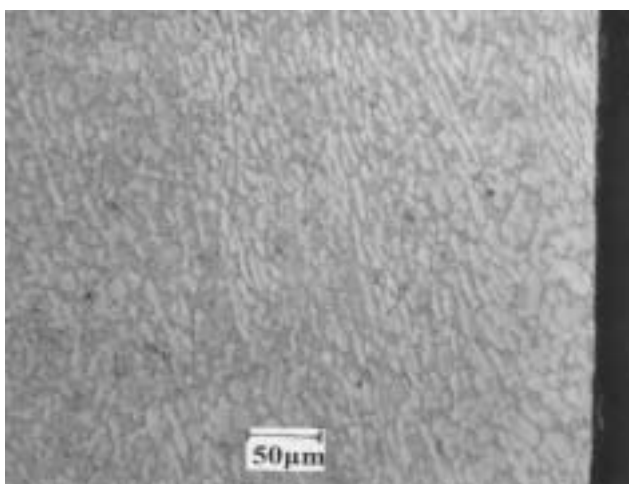


Fig.8. The microstructure of the Ti-6Al-4V alloy after holding for 1hr at 900 .



Fig.9. The microstructure of the Ti-6Al-4V alloy after holding for 1hr at 1000

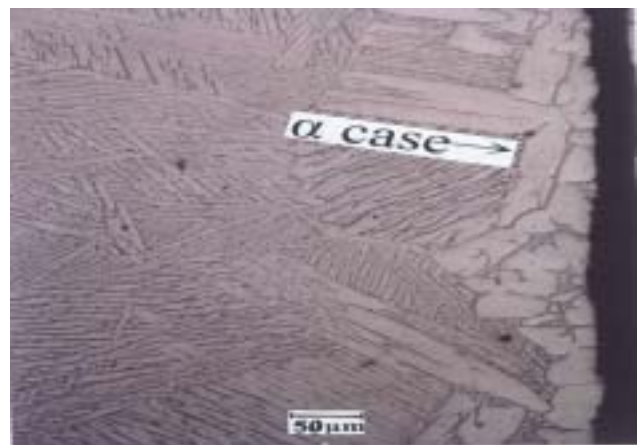


Fig.10. The microstructure of the Ti-6Al-4V alloy after holding for 1hr at 1100 .

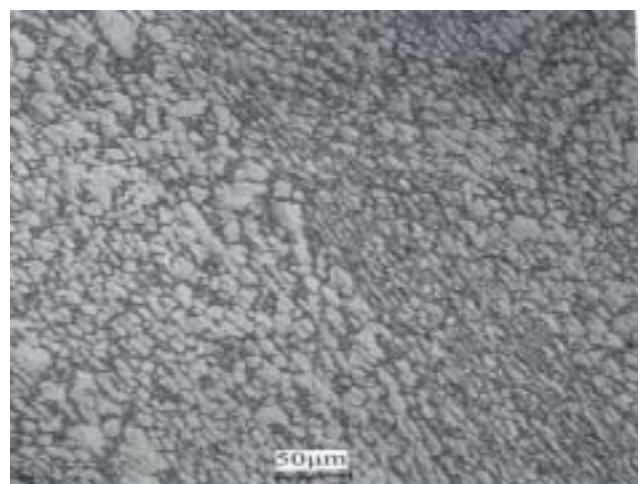


Fig.11. The microstructure of the Ti-6Al-4V alloy after rolling at 900



Fig.12. The microstructure of the Ti-6Al-4V alloy after rolling at 1000 °C.

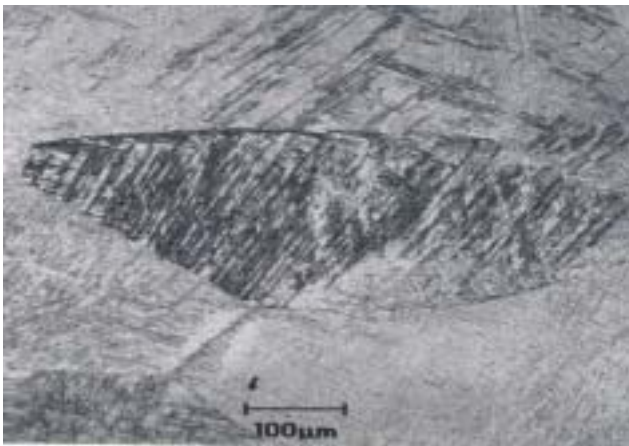


Fig.13. The microstructure of the Ti-6Al-4V alloy after rolling at 1100 °C.

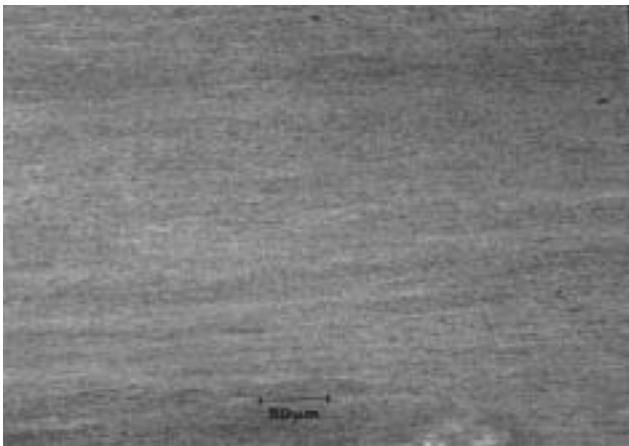


Fig.14. The microstructure of the Ti-6Al-4V alloy after rolling at 1000 °C, followed by rolling at 800 °C.

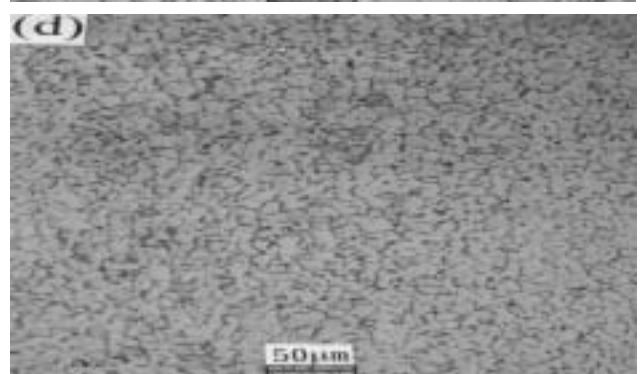
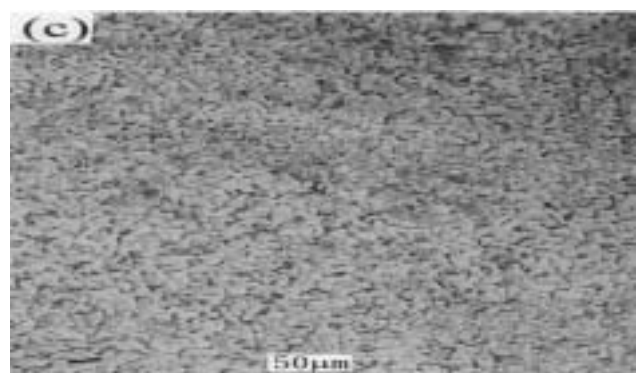
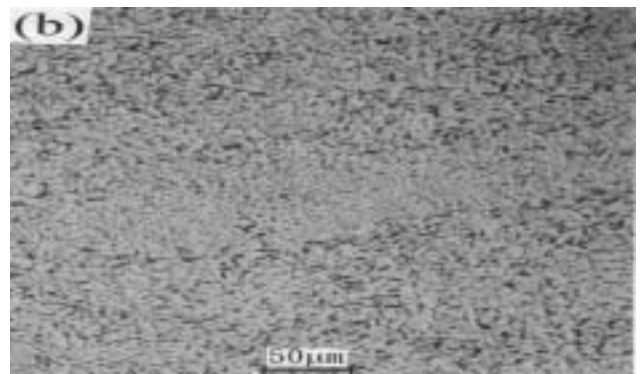
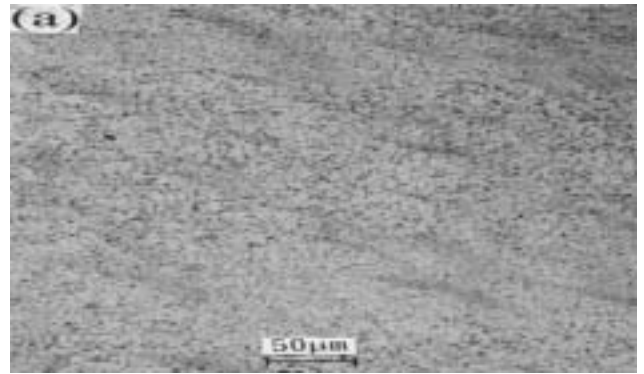


Fig.15. The microstructures the Ti-6Al-4V alloy after rolling at 1000 °C, followed by rolling at 800 °C, and then annealed at 900 °C for (a) 4hr, (b) 8hr, (c) 16hr, and (d) 24 hr.

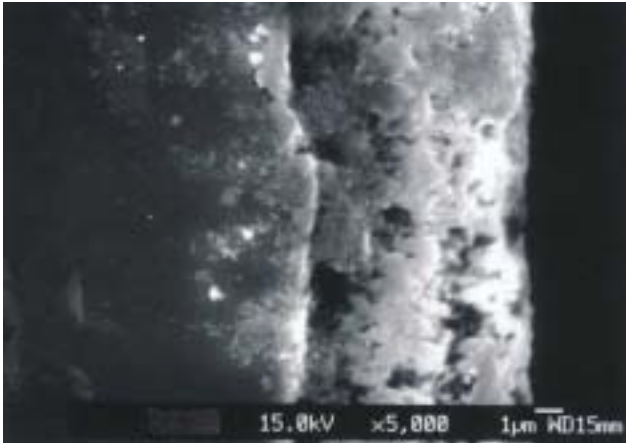


Fig.16. The surface characteristics of the Ti-6Al-4V alloy after holding for 1 hr at 900 .

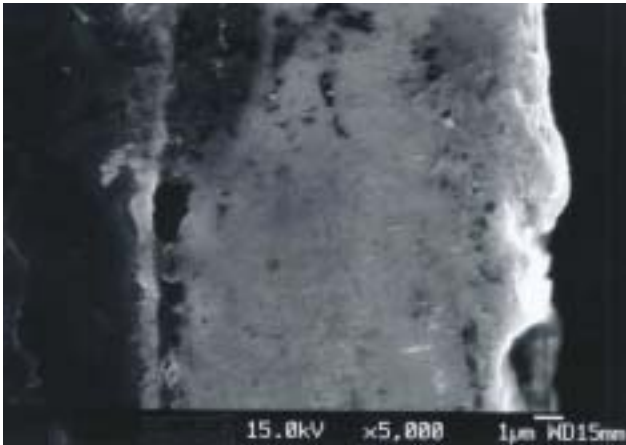


Fig.17. The surface characteristics of the Ti-6Al-4V alloy after holding for 1 hr at 1000 .

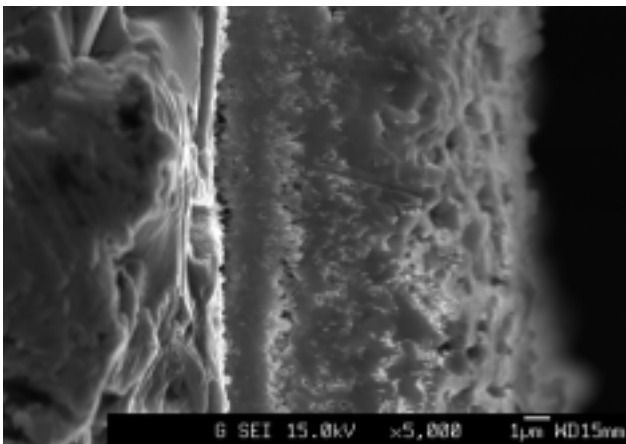


Fig.18. The surface characteristics of the Ti-6Al-4V alloy after holding for 1 hr at 1100 .

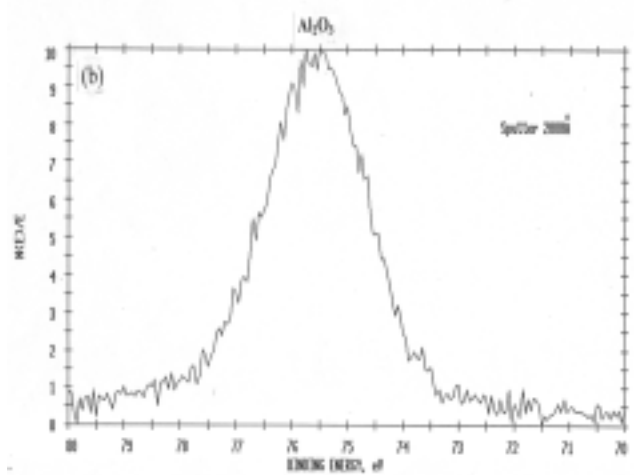
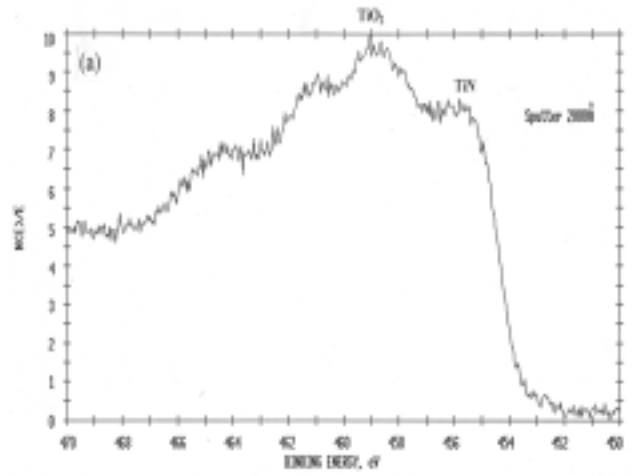


Fig.19. The XPS spectrum of Ti and Al at the surface of the specimen after holding for 1 hr at 900 . (a) Ti, (b) Al.