

医用多孔 Ti-10Mo 合金的制备及力学性能

支玲玲, 路新, 孟庆宇, 徐伟, 曲选辉

(北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

摘要: 以元素粉末为原料添加造孔剂碳酸氢铵, 采用粉末冶金模压烧结技术制备了多孔 Ti-10Mo 合金, 探讨了烧结工艺与造孔剂含量对合金组织、孔隙特征和力学性能的影响规律。结果表明, 在 1300 °C 烧结可制备出具有典型魏氏体组织、孔隙分布均匀的多孔 Ti-10Mo 合金材料; 随着造孔剂含量增加, 合金孔隙率增加, 孔径变大孔壁变薄, 当造孔剂含量达到 50%, 孔隙结构互相贯通, 孔径尺寸大幅增加; 添加 50%~60% 造孔剂, 制备 Ti-10Mo 合金孔隙率为 62.8%~66.9%, 平均孔径尺寸为 485.6~545.9 μm, 其弹性模量为 2.9~1.3 GPa, 抗压屈服强度为 129.2~56.1 MPa。

关键词: 多孔 Ti-Mo 合金; 粉末冶金; 孔隙结构; 弹性模量

中图分类号: TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)06-1554-05

钛及钛合金因具有优异的耐腐蚀性、生物相容性、低密度和高的比强度等特点, 在医用外科方面特别是骨修复领域得到了广泛的应用^[1,2]。目前, 在生物医用金属材料中, 常用的纯钛及 TC4 合金的弹性模量较高 (~110 GPa), 与自然骨 (0.3~30 GPa) 不匹配, 会因产生“应力屏蔽”而导致种植体周围出现骨吸收, 最终引起种植体松动或断裂^[3,4]。近年来新型医用 β 型钛合金的研制可在一定程度上降低弹性模量, 可达到 60~80 GPa^[5,6], 但仍然难以满足骨植入材料使用要求。通过向基体结构中引入孔隙, 制成多孔钛及钛合金材料, 可大幅度降低材料弹性模量, 能够显著减轻或消除应力屏蔽现象; 而独特的多孔结构及粗糙的内外表面也有利于成骨细胞的粘附、增殖和分化^[7]; 此外独特的三维连通孔能够使体液和营养物质在多孔植入体中传输, 促进组织再生与重建, 加快愈合过程^[8]。因此, 生物医用多孔钛合金材料被认为是目前最有发展潜力的一类生物医用植入材料。目前多孔钛合金的制备方法包括发泡法^[9]、松装烧结法、纤维烧结法^[10]和等离子喷涂法^[11]等。其中粉末冶金法因其工艺简单并且易于调节孔隙率、孔径等孔隙各种参数备受人们的关注^[12,13]。

根据目前报道, 采用粉末冶金工艺制备多孔纯钛材料弹性模量可为 0.1~3.4 GPa, 与人体松质骨 (0.3~3 GPa) 相匹配, 但其强度较低, 仅为 2~53 MPa^[10,14]。刘辉等制备了孔隙率为 50% 左右的多孔新型 β 型 Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb (TLM) 合金, 其压缩强度为

264 MPa、弹性模量为 6.4 GPa^[15]。Yang D 等制备了多孔 Ti-(7.5~17.5) Mo 合金, 其弹性模量为 5~11 GPa, 压缩强度为 142~215 MPa^[16]。Hsu H C 等^[17]制备了孔隙率为 60%~67% 的多孔 Ti-7.5Mo 合金, 其弹性模量为 0.55~1.72 GPa, 抗压强度为 8.51~25.02 MPa。然而目前对于制备与松装骨弹性模量接近 (≤3 GPa) 且具有较高强度钛合金的报道却仍然较为鲜见。

Mo 元素作为钛合金 β 相稳定元素之一具有良好的生物相容性, 被证实其含量低于 15at% 时在人体内不会产生生物毒性^[18]。此外 Mo 元素有助于调节人体内的酸碱平衡, 在人体内可作为一些酶的辅助因子^[19], 同时 Ti-Mo 合金也具有较好的耐腐蚀性能和力学特征^[20,21]。为此, 本实验以元素粉末为原料, 采用粉末冶金工艺制备了一种低模量高强度的多孔 Ti-Mo 合金材料, 并探讨了制备工艺参数对合金组织、孔隙特性和力学性能的影响规律。

1 实验

以 25 μm Ti 粉和 Mo 粉为原料, 按照 Ti-10Mo (质量分数, %) 配比, 并添加 180~250 μm 的造孔剂 (NH₄)HCO₃ 颗粒进行均匀混合, 其中 (NH₄)HCO₃ 含量为 30%~70%。将混合粉末在 260 MPa 压力下模压成形, 所得预制坯放入管式炉在高纯 Ar 气保护下进行烧结处理。烧结工艺是以 5 °C/min 的升温速率由室温升至 1000 °C, 保温 2 h 后, 再以 2 °C/min 的升温速率升至烧结温度 1100~1400 °C, 保温 2 h, 最终随炉冷

收稿日期: 2015-06-03

基金项目: 国家自然科学基金 (51204015); 新金属材料国家重点实验室开放基金 (2012Z-10)

作者简介: 支玲玲, 女, 1990 年生, 硕士生, 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083, 电话: 010-82377286, E-mail: zhilingling916@163.com

却至室温即可得到 Ti-10Mo 合金块体材料。实验表明当造孔剂含量高于 60% 时, 烧结后样品开始出现变形现象, 因此后期实验采用造孔剂含量范围为 30%~60%。

采用日本理学 (Rigaku) 公司 Dmax-RB 型 12 kW 旋转阳极 X 射线衍射仪 (Cu K α , $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$) 对烧结体进行物相分析。采用 JSM-JSM-6510A 型扫描电镜 (SEM) 进行材料组织、孔隙形貌、孔径及其分布观察。使用的侵蚀液为 5% 氢氟酸+10% 硝酸+85% 水的 Kroll 溶液。采用图像分析软件 Image-Pro Plus 对图像上孔径及孔径分布进行分析。利用阿基米德排水法测量多孔材料的孔隙率, 总孔隙率为 P_t , 开孔率为 P_o 。采用电火花线切割机制成柱状压缩试样, 压缩试验在室温下 INSTRON 万能材料试验机上进行, 变形速率为 $0.002\ \text{s}^{-1}$, 由其工程应力-应变曲线确定试样屈服强度及弹性模量。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对显微组织的影响

图 1 为添加 30% 造孔剂在不同烧结温度下制备 Ti-10Mo 合金的 X 射线衍射图谱。由图表明不同烧结温度下所获得的烧结体物相组成相近, 基本由 α 相和 β 相两相组成。其中在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下获得的烧结体仍然有少量单质 Mo 存在, 随着烧结温度升高至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 以上, Mo 对应衍射峰消失, β 相衍射峰强度逐渐提高。

图 2 表示添加 30% 造孔剂在不同烧结温度下制备多孔 Ti-10Mo 合金的显微组织。可以明显看出, 烧结温度较低为 1100~1200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 合金组织不均匀, 仍存在 Mo 的富集区。而当烧结温度提高至 1300 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 合金形成均匀的魏氏体组织, 随烧结温度继续升高, 片层晶团尺寸增加, α 片层逐渐宽化。此外, 烧结温

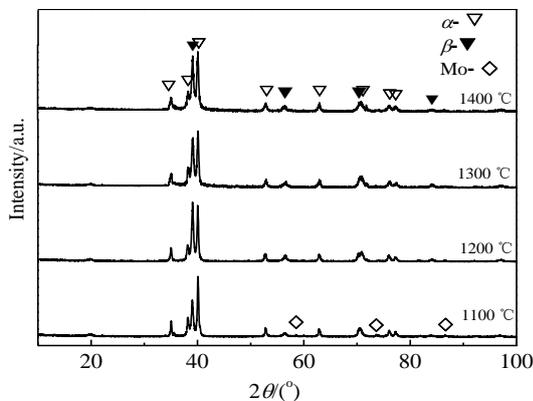


图 1 不同烧结温度下多孔 Ti-10Mo 合金 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of porous Ti-10Mo alloys at different sintering temperatures

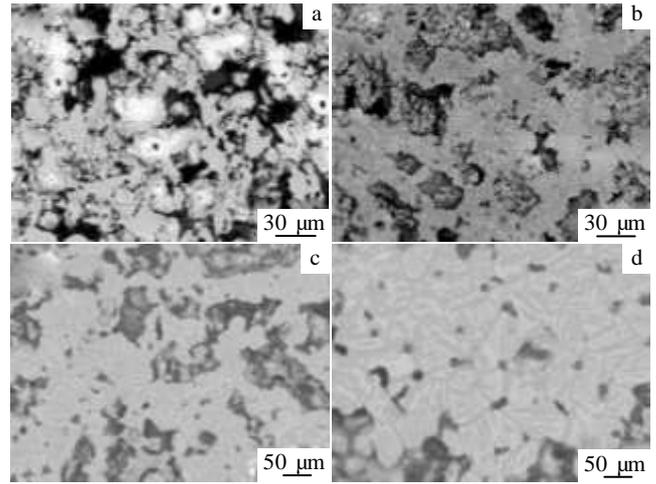


图 2 不同烧结温度下多孔 Ti-10Mo 合金的显微组织
Fig.2 SEM images of porous Ti-10Mo alloys at different sintering temperatures: (a) 1100 $^{\circ}\text{C}$, (b) 1200 $^{\circ}\text{C}$, (c) 1300 $^{\circ}\text{C}$, and (d) 1400 $^{\circ}\text{C}$

度升高试样孔径逐渐减小, 孔隙率逐渐降低。由于烧结温度较低时, Mo 元素扩散速率较低导致扩散不均匀, 在冷却过程中低 Mo 含量或无 Mo 区域则由 β -Ti 相直接转变为 α 相, 得到块状 α 相区。而当烧结温度在 1300 $^{\circ}\text{C}$ 以上, Mo 元素完全扩散, 基体成分均匀, 在冷却过程中 α 相以片层状从 β -Ti 相晶界及内部析出, 形成典型魏氏体组织。烧结体显微组织与 XRD 分析结果相一致。相对于 1300 $^{\circ}\text{C}$, 在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 制备的 Ti-Mo 合金晶粒粗大, 同时出现孔隙封闭现象, 孔隙率明显降低。因此后期实验采用的烧结温度均为 1300 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 造孔剂含量对孔隙特征的影响

图 3 为添加不同含量的 $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, 1300 $^{\circ}\text{C}$ 温度下烧结所制备试样的孔隙率和密度。测试结果表明添加 30%~60% 造孔剂制备合金的密度为 $2.7\sim 1.6\ \text{g}/\text{cm}^3$, 孔隙率为 43.5%~66.8%。造孔剂含量对多孔 Ti-10Mo 合金的孔隙率和密度影响显著。随着造孔剂含量的增加, 多孔 Ti-10Mo 合金密度基本呈现线性降低, 而孔隙率及开孔率 P_o 均相应增加。当造孔剂含量提高至 50% 以上时, 闭孔率减小而开孔率显著提高, 表明烧结样品孔隙连通性大幅度提升。当造孔剂含量为 60%, 多孔 Ti-10Mo 合金的孔隙率最高达到 66.9%, 其开孔率为 64.5%。

图 4 为添加不同含量的 $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 在 1300 $^{\circ}\text{C}$ 温度下烧结所制备试样的扫描电镜图片。可以看出制备的多孔 Ti-10Mo 合金的孔隙分布较均匀。当造孔剂含量较少时合金上的孔洞相对封闭, 随着造孔剂的增加

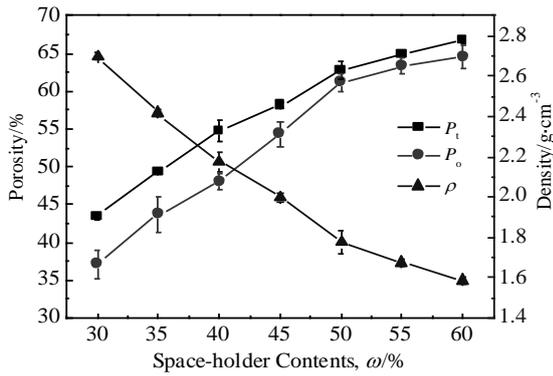


图 3 不同造孔剂含量制备的多孔 Ti-10Mo 合金的孔隙率和密度

Fig.3 Porosities and densities of porous Ti-10Mo alloys with different contents of space-holder

孔洞逐渐增多，孔径变大，孔壁逐渐变薄。当造孔剂的含量提高至 50% 以上时，孔径明显增大，同时大孔隙相互连通构成三维连通结构。表 1 表示造孔剂含量对多孔 Ti-10Mo 合金孔径的影响，表明制备的合金平均孔径范围为 198.9~545.9 μm，孔径随着造孔剂含量的增加而增大。当造孔剂含量提高至 50% 时，由于孔隙间开始三维贯通，孔径尺寸增加

显著，约为 485.6 μm。

2.3 室温压缩性能的表现

图 5 为不同孔隙率条件下多孔 Ti-10Mo 合金的室温真应力-应变曲线。测试表明多孔 Ti-10Mo 在压缩变形的过程中，显现出很好的弹塑性变形能力。其中孔隙率为 54.8%~62.8% 的 Ti-10Mo 合金显示了相同的应力应变行为，即所有曲线由 3 个明显的变形区构成：弹性变形区，应力随应变线性增加，孔壁能够弹性变形；塑性屈服区，应力随应变缓慢增加直至达到最大应变，孔壁发生塑性变形；断裂区（点），应力达到最大值，孔壁已坍塌。而孔隙率为 43.5%，49.4%，64.9% 和 66.9% 的 Ti-10Mo 合金没有观察到明显的断裂区（点），表明合金具有更优的塑性特征。

多孔 Ti-10Mo 合金的室温压缩性能如图 6 所示。总体而言，制备的多孔 Ti-10Mo 合金的弹性模量为 7.3~1.3 GPa，屈服强度为 232.4~56.1 GPa。随着孔隙率的增加，多孔 Ti-10Mo 合金的弹性模量和抗压屈服强度均明显降低。特别是当造孔剂含量在 50%~60%，孔隙率为 62.8%~66.9%，孔隙三维贯通，其强度及弹性模量均急剧降低。合金弹性模量为 2.9~1.3 GPa，其抗压屈服强度为 129.2~56.1 MPa。本研究所制备的多孔 Ti-Mo 合金接近人体松质骨的弹性模量（0.3~3 GPa）范围内并且能够满足较高的强度要求。目前作

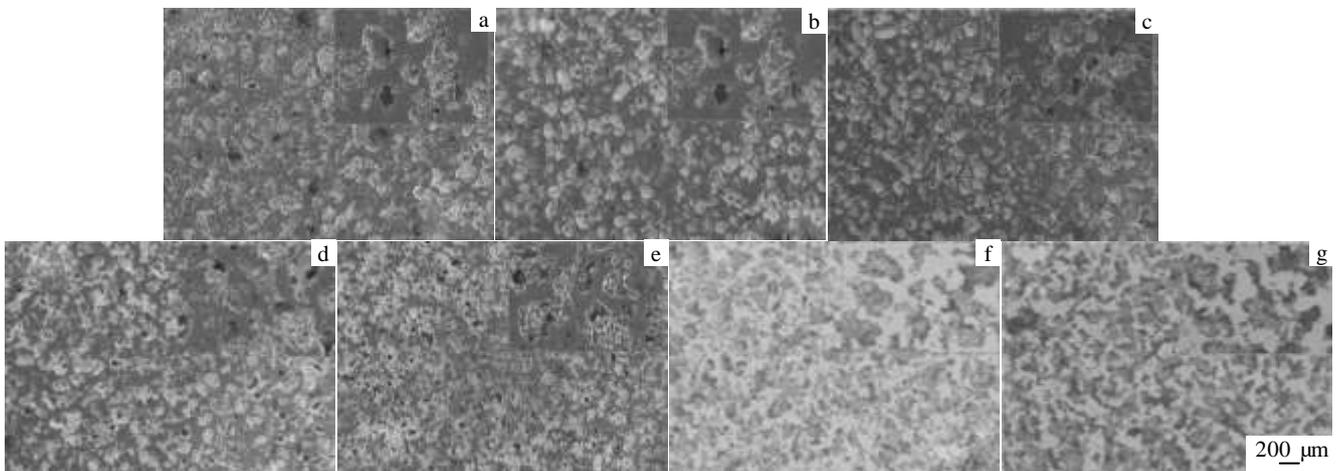


图 4 不同造孔剂含量制备多孔 Ti-10Mo 合金的形貌

Fig.4 SEM images of porous Ti-10Mo alloys with different contents of space-holder: (a) 30%, (b) 35%, (c) 40%, (d) 45%, (e) 50%, (f) 55%, and (g) 60%

表 1 不同造孔剂含量制备的多孔 Ti-10Mo 合金的孔径

Table 1 Pore sizes of porous Ti-10Mo alloys with different contents of space-holder

| Space-holder contents, ω/% | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Pore size/μm | 198.8 | 262.2 | 270.1 | 329.9 | 485.6 | 510.1 | 545.9 |

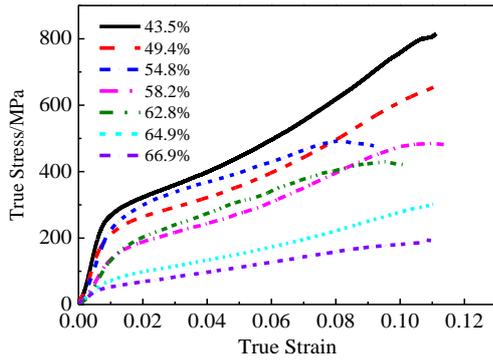


图 5 不同孔隙率多孔 Ti-10Mo 合金的真应力-应变曲线

Fig.5 True Stress-true strain curves of porous Ti-10Mo alloy with different porosity

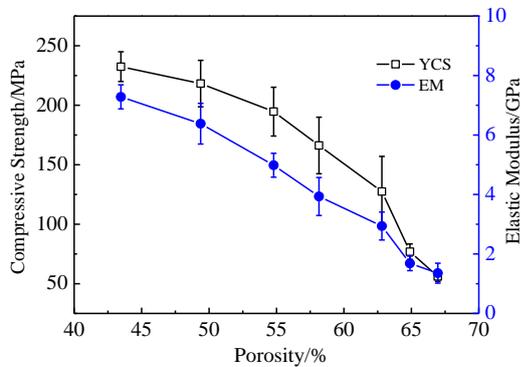


图 6 多孔 Ti-10Mo 合金的压缩性能

Fig.6 Compression performance of porous Ti-10Mo alloys

为多孔植入材料应用最为广泛的多孔钼合金,其弹性模量为 1.85~2.54 GPa,抗压屈服强度 52.27~85.43 MPa^[22],可见采用粉末冶金工艺制备的 Ti-10Mo 合金可达到钼合金的力学性能水平。由此可见,所制备多孔钛钼合金在骨替代植入材料方面具有较大应用潜能。

3 结 论

1) 以元素粉末为原料,添加 30%~60%造孔剂 (NH₄HCO₃),采用粉末冶金工艺 1300 °C 下烧结,可制备具有典型魏氏体组织、孔隙分布均匀的多孔 Ti-10Mo 合金材料,其密度为 2.7~1.6 g/cm⁻³,孔隙率为 43.5%~66.8%,孔径平均尺寸在 198.9~545.9 μm。

2) 随着造孔剂含量增加,合金孔隙率增加,孔径变大孔壁变薄。当造孔剂的含量达到 50%以上时,孔隙结构相互贯通,孔径尺寸大幅度增加。

3) 添加 50%~60%造孔剂,制备多孔 Ti-10Mo 合金的孔隙率为 62.8%~66.9%,合金弹性模量为 2.9~1.3

GPa,抗压屈服强度为 129.2~56.1 MPa,合金具有良好的弹塑性变形能力,其性能指标达到报道的钼合金水平。

参考文献 References

- [1] Wen C E, Yamada Y, Shimojima K *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2002, 13(4): 397
- [2] Grandin H M, Berner S, Dard M. *Materials*[J], 2012, 5(8): 1348
- [3] Uhthoff H K, Finneagan M. *Journal of Bone and Joint Surgery-British Volume*[J], 1983, 65 (1): 66
- [4] Gu Qisheng(顾其胜), Hou Chunlin(侯春林), Xu Zheng(徐政). *Practical Biomedical Materials Science*(实用生物医用材料学)[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2005: 12
- [5] Chavesa J M, Florêncio O, Silva Jr P S *et al.* *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2015, 46: 184
- [6] Kesteven J, Kannan M B, Walter R *et al.* *Materials Science and Engineering: C*[J], 2015, 46: 226
- [7] Xu B, Zhao C H, Cai B *et al.* *Journal of Inorganic Materials*[J], 2012, 27(5): 555
- [8] Zardiackas L D, Dillon L D, Mitchell D W *et al.* *Journal of Biomedical Materials Research*[J], 2001, 58(2): 180
- [9] Li J P, Li S H, Groot K D *et al.* *Key Engineering Materials*[J], 2002, 218 (220): 51
- [10] He G, Liu P, Tan Q *et al.* *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2013, 28: 309
- [11] Takemoto M, Fujibayashi S, Neo M *et al.* *Biomaterials*[J], 2005, 26(30): 6014
- [12] Pattanayak D K, Matsushita T, Doi K *et al.* *Materials Science and Engineering: C*[J], 2009, 29 (6): 1974
- [13] Niu W, Bai C, Qiu G B *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2009, 506 (1): 148
- [14] Wen C E, Yamada Y, Shimojima K *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2002, 17 (10) 2633
- [15] LiuHui(刘辉). *Thesis for Master Degree*[D]. Xi'an: Xian University of Architecture and Technology, 2010
- [16] Yang D, Guo Z, Shao H *et al.* *Procedia Engineering*[J], 2012, 36: 160
- [17] Hsu H C, Wu S C, Hsu S K *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 582: 793
- [18] Li Y, Wong C, Xiong J *et al.* *Materials Science Forum*[J], 2009, 618-619: 295
- [19] Rajagopalan K V. *Annual Review of Nutrition*[J], 1988, 8(1): 401
- [20] Oliveira N T C, Guastaldi A C. *Corrosion Science*[J], 2008, 50(4): 938

- [21] Oliveira N T C, Guastaldi A C. *Acta Biomaterialia*[J], 2009, 5(1): 399
- [22] Wang H F, Li J, Yang H L *et al. Materials Science and Engineering: C*[J], 2014, 40: 71

Preparation and Mechanical Properties of Porous Ti-10 Mo Alloy for Biomedical Applications

Zhi Lingling, Lu Xin, Meng Qingyu, Xu Wei, Qu Xuanhui

(Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The porous Ti-10Mo alloys from elemental powders were fabricated by a powder metallurgy technique with ammonium bicarbonate as the space-holder. The effects of sintering process and space-holder content on the microstructure, porous characteristics and mechanical properties were studied. The results show that at the sintering temperature of 1300 °C the porous Ti-Mo alloys with uniform microstructure and pore distribution can be prepared, and the alloy exhibits a typical Widmanstatten structure. With the increase of the space-holder content, the pores become larger and the hole wall gets thinner. At or above 50 wt% of space-holder, pores are interconnected, forming a three-dimensional connectivity structure. When the space-holder content is in the range of 50%~60% , the alloys obtained show porosity of 62.8%~66.9% and pore sizes of 485.6~545.9 μm, and their elastic modulus and compressive yield strength vary from 2.9 to 1.3 GPa, and from 129.2 to 56.1 MPa, respectively.

Key words: porous Ti-Mo alloys; powder metallurgy; pore structure; elastic modulus

Corresponding author: Lu Xin, Ph. D., Associate Professor, Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82377286, E-mail: luxin@ustb.edu.cn