尿素作为造孔剂制备泡沫钛的结构和力学性能

肖 健, 邱贵宝, 廖益龙, 白晨光

(重庆大学, 重庆 400044)

摘 要:采用针状尿素作为造孔剂,在造孔剂含量介于 60%~80%的情况下进行了泡沫钛的制备。通过造孔剂技术成功 地制备出孔隙率介于 50.2%~71.4%的泡沫钛。扫描电镜结果表明,孔的连通程度随着造孔剂含量的增加而增加,当造 孔剂含量超过 70% 时形成开孔泡沫钛。力学性能测试结果表明,力学性能随着孔隙率的增加而减小,试样的屈服强度、抗压强度和杨氏模量分别介于 34.4~146.8 MPa、40.6~193.2 MPa 和 0.5~3.3 GPa。孔隙率为 50.2%和 71.4%的泡沫钛的杨 氏模量分别匹配于皮质骨和松质骨的模量,理论上可作为潜在的骨替代材料。

关键词:泡沫钛;造孔剂技术;微观结构;力学性能;生物材料

文献标识码: A

中图法分类号: TG146.2+3

文章编号: 1002-185X(2015)07-1724-06

近年来,骨缺损修复材料成为临床需求量最大的 生物医用材料之一。传统的骨替代材料均采用致密的 金属或合金,如钴镍合金、不锈钢、钛基合金等。相 对于其它金属,钛合金作为骨替代材料得到了更为广 阔的应用,这主要得益于其低的杨氏模量、耐腐蚀和 良好的生物相容性^[1-4]。然而,与具有多孔结构的骨骼 相比,致密的钛合金支架显然不利于新骨的长入和营 养物质的输送,限制了其在人体内的使用寿命。与此 同时,虽然可以通过调整合金成分来降低钛合金的力 学性能特别是杨氏模量,但其最低的杨氏模量(55 GPa^[1])还是高于骨的模量(松质骨:0.02~0.5 GPa, 皮质骨:3~30 GPa^[5])。当植入体的模量高于骨的模量, 将会导致应力遮挡现象的发生,使得植入体与骨的结 合处发生松动,从而不利于植入体的固定甚至出现局 部骨吸收现象。

令人欣慰的是,泡沫钛的出现为解决这个问题带 来了曙光。这是因为,一方面多孔结构有利于新骨的长 入和营养物质的输送,另一方面又可以通过改变孔结构 来调整其力学性能,特别是与骨的模量相匹配。因此, 泡沫钛应用于骨替代材料具有非常诱人的前景^[6,7]。

当前,泡沫钛的制备常采用基于粉末冶金的"造孔 剂技术"^[8],英文名为"space holder technique"。这种技 术采用一种临时性材料作为造孔剂,如尿素^[9]、碳酸 氢铵^[10]、镁^[11]、氯化钠^[12]、氟化钠^[13]、樟脑丸^[14]以及 淀粉^[15]等。相对于其他造孔剂,尿素一方面容易脱除 且脱除产生的气体不会污染环境,另一方面价格较为 便宜且容易获取,这非常有利于节约资源和保护环境。 因此,采用尿素作为造孔剂来制备泡沫钛受到了研究 者的亲睐。例如, M. Bram^[16]第一次报道尿素作为造 孔剂; W. Niu^[17]和 M. Sharma^[9]分别采用球形状和针状 尿素来制备泡沫钛,后者还研究了尿素的形状和含量 对泡沫钛结构和力学性能的影响^[18]; N. Tuncer^[19]研究 了尿素颗粒的大小对泡沫钛结构和力学性能的影响: O. Smorygo^[20]将钛粉涂覆在球形尿素颗粒上,采用水 解尿素的方式来进行泡沫钛的制备等等。前人的研究成 果表明,尿素颗粒一般存在2种形状:近球形状[16,17,20] 和针状(不规则)^[9,18],前者粒径较大(毫米级)而 后者粒径较小(微米级)。当采用球形状尿素作为造孔 剂时,易制备闭孔结构泡沫钛[16,17,19,20],而细小的针 状尿素(平均粒径分别为 51^[18]和 120 μm^[19])则易形 成开孔结构。然而,当M. Sharma采用粗大的(平均 粒径为 224 um^[18])针状尿素,孔隙率介于 44%~64% 的泡沫钛全部形成闭孔结构,且当造孔剂的含量超过 60%时,生压坏在尿素的脱除过程将发生坍塌和断裂。 那么,采用粗大的针状尿素作为造孔剂,能否制备出 开孔泡沫钛以及造孔剂含量能否超过 60%, 这是已有 文献尚未解决的问题。

据文献报道, 植入体的适宜孔径介于 100~500 μm^[21]。因此, 首先筛分出粒径合适的针状尿素颗粒。 然后, 为了制备出造孔剂含量超过 60%的泡沫钛, 造 孔剂的含量分别设定为 60%, 70%和 80%。最后, 对 泡沫钛的制备过程、结构和力学性能进行分析讨论。

收稿日期: 2014-07-20

基金项目: 国家自然科学基金(51174243)

作者简介: 肖 健, 男, 1989年生, 博士生, 重庆大学材料学院, 重庆 400044, 电话: 023-65111256, E-mail: xiaojian@cqu.edu.cn

1 实 验

商业高纯钛粉(平均粒径:32 μm,图 1a)购自 中国北京兴荣源有限公司,采用氢化-脱氢法制备得 到。其纯度和氧含量分别为99.3%和0.5%。针状尿素 (平均粒度:398 μm,图1b)购自中国成都市科龙化 工试剂厂,经过粒度为225~420 μm的筛子筛分得到。

采用"造孔剂技术"来制备泡沫钛。首先,将称 量好的钛粉和尿素(体积分数分别为 60%,70%,80%) 在研体中混合 2~3 min 后于钢质磨具(直径: 16 mm; 高: 50 mm)中在压机下压制成圆柱形生压坯(压力: 200 MPa;保压时间 45 s),然后将生压坯置于真空碳 管炉内进行热处理。热处理过程分两步:先低真空下 脱除尿素(脱除尿素后的钛骨架称为预加热试样),温 度达到 460 ℃时停炉冷却;再将预加热试样在高纯氩 气保护气氛下于 1250 ℃烧结 2 h,最后随炉冷却至室 温。具体的热处理过程如图 2 所示。

泡沫钛的孔隙率与相对密度之间的关系可表示为 $\varepsilon=1-\rho/\rho_s$,其中 ρ 和 ρ_s 分别为泡沫试样的密度和纯钛 的密度($\rho_s=4.51 \text{ g/cm}^3$)。利用热分析仪测试尿素的热 重曲线和差示曲线;利用扫描电镜观察试样的微观结 构;利用新三思万能电子实验机(型号:MT-5150)



图 1 原料的 SEM 照片



Fig.1 SEM images of raw material: (a) Ti and (b) carbamide

测试试样的压缩性能,压头移动速率为1.5 mm/min。 屈服强度定义为产生0.2%残余变形的应力值。

2 结果与讨论

2.1 造孔剂的脱除

尿素的热分析实验结果如 3 所示。从 DSC 曲线可 以看到 3 个明显的吸热峰,其温度区间大致可分为 120~160 ℃、160~280 ℃以及 280~420 ℃。从热重曲 线可以看出,第 2 个和第 3 个吸热峰都引起了质量的 变化,而第 1 个吸热峰却没有引起质量的变化。这是 因为尿素的熔点大约 135 ℃,所以第 1 个吸热峰发生 的是尿素的熔化。仔细观察还可以看到,尿素在熔点 之前大约 10 ℃即 120 ℃时开始熔化。因此,为了使 试样在尿素的熔化过程中不发生坍塌以及钛粉不被融 化的尿素液体带走,从 120~160 ℃加热过程中要尽可 能的缓慢,本实验加热速率为 2 ℃/min。而在第 2 个 和第 3 个吸热峰温度区间则可以相对快点,加热速率 分别为 4 和 6 ℃/min。

从热重曲线可以看出,直到加热到 460 ℃时,尿 素才完全脱除。因此,尿素的脱除温度持续到 460 ℃ 结束。从 DSC 曲线和 TG 曲线还可以看到,尿素在第 2 个和第 3 个吸热峰的温度区间内发生了分解反应(有 气体产生)。显然,相对于氩气^[9,18],真空环境下(真 空度为 10⁻² Pa)能够加快挥发气体(尿素分解反应的 产物)在钛粉之间的间隙扩散速率,从而避免由于钛 粉的粉化而导致生压坯的坍塌和断裂^[16,17],如图 4 所 示。在 M. Sharma 的研究结果中,之所以会出现造孔 剂含量超过 60%时生压坯将发生坍塌和断裂的现象, 认为其原因主要是跟尿素脱除过程气氛(氩气^[9])的 选择有关(压制压力: 100 MPa,足够大;加热速率: 2.5 ℃/min,足够缓慢)。虽然氩气可以保护钛粉不被 污染,但是却不利于挥发气体的扩散。而且,真空下 脱除尿素还有一个优势在于挥发气体被及时的带出炉





Fig.2 Heat-treatment for samples



图 4 预加热试样的宏观形貌

Fig.4 Macro-morphology of preheated samples with spacer contents: (a) 60%, (b) 70%, and (c) 80%

体还能避免挥发气体与钛粉反应,从而保护钛粉不受 污染,如图5所示。

2.2 孔结构的表征

采用针状尿素作为造孔剂成功地制备出了孔隙率 介于 50.2%~71.4%的泡沫钛。试样的扫描电镜微观形 貌如图 6 所示。从图中可以看到,孔隙率随着造孔剂 含量的增加而增加,而孔壁厚度则随着孔隙率的增加 而减小。孔隙率为 50.2%的试样含有开孔和闭孔 2 种 孔结构或称为半开孔结构(图 6a)。随着孔隙率的增 加,孔结构逐渐从闭孔向开孔转变,孔隙率为 71.4% 的试样形成了连通型开孔结构(图 6c)。从而,孔的 连通程度随着孔隙率的增加而增加。

定义孔的最大内切圆直径为孔的直径。应用 Image-pro-plus 软件对试样的孔洞进行粗略的统计。 结果表明,泡沫钛(50.2%和62.8%)的平均孔径分别 为108和220μm。未对孔隙率为71.4%的试样的孔径 进行统计主要是由于试样的孔洞彼此连通在一起,导 致不易区分单个孔。当然,后者的孔径明显大于前两 者。因此,泡沫钛试样的孔径大小随着孔隙率的增加 而增加。

可以看到,一方面孔隙率为 62.8%的试样有少部 分孔连接在一起,使得这些孔的直径大于造孔剂的粒 径(图 6b 黑色圆圈)。这种现象在孔隙率为 71.4%的试 样更为明显。另一方面,孔隙率为 50.2%的试样的孔基 本上是彼此孤立的,而其孔径也全部小于造孔剂的粒 径。也就是说,随着造孔剂含量的增加,孔与孔的接触 几率增大。即,随着孔隙率的增加,孔的连接可能性增 大,从而使得孔结构从闭孔向开孔转变^[11,17,22]。

除了由造孔剂脱除所形成的宏观大孔(区域 A) 外, 宏观大孔之间的孔壁上还分布着微米级的微观小 孔(区域 B),如图 7a 所示。在前人的研究工作中, 不论是采用金属镁抑或球形状尿素还是氯化钠等作为 造孔剂,也都表明所制备出来的泡沫钛含有2个尺度 上的孔洞^[11, 17, 23, 24]。M. Sharma^[9]根据所获得的针状尿 素脱除后的预加热试样的 SEM 照片指出除了由尿素 脱除所留下的宏观大孔外,在致密的钛粉骨架上还分 布着微米级的孔洞。而本实验则获得了生压坯(造孔 剂未脱除)的背散射照片(图 7c)。其中,黑色孔洞 为尿素,白色区域为钛粉,白色区域上的黑点为钛粉 之间的间隙。因而,当尿素脱除之后,这些间隙孔在 烧结过程中由于钛粉的不完全烧结导致烧结试样的孔 壁上含有微米级的孔洞(图 7b),其尺寸介于 1~10 μm。 如果从生物医用的角度来讲,孔壁上的微观小孔还有 助于进一步提高泡沫钛孔结构的连通性。



图 5 钛粉和预加热试样的 XRD 图谱





图 6 泡沫钛试样的 SEM 照片 Fig.6 SEM images of titanium foams with porosity of 50.2% (a), 62.8% (b), and 71.4% (c)



图 7 泡沫试样的孔结构

Fig.7 Pore-structure of foam samples: (a) foam with two-scale pores, (b) micropores in cell-wall, and (c) BSE image of a green compact

2.3 力学性能

泡沫钛试样的应力-应变曲线如图 8 所示。泡沫金 属的应力-应变曲线具有 3 个典型的阶段,即弹性阶 段、应力平台阶段和致密化阶段^[25]。应力平台阶段即 随着应变的增加,应力基本维持一个常数,此应力常 数称为平台应力。在应力平台阶段主要发生孔洞的塑 性坍塌,因而也称为坍塌平台。理想的泡沫金属的坍 塌平台总是长而平坦,这是因为其孔洞一致且分布均 匀,使得孔洞在坍塌平台发生均匀的塑性坍塌。然而, 实际泡沫金属的坍塌过程却往往是非均匀的发生。在 本实验泡沫钛的坍塌阶段,裂纹首先在孔壁最薄弱处 产生,然后沿着尖角处(应力集中区)扩展。因此, 在坍塌平台往往伴随着裂纹的产生,从而使得试样的 应力-应变曲线没有出现理想泡沫金属所具有的典型 特征。

从图 8 可以看到,随着孔隙率的增加,坍塌平台 一方面逐渐降低,另一方面逐渐趋近于长而平坦。因 此,泡沫金属在受力时由孔壁承担载荷。随着孔隙率 的增加,孔壁厚度一方面逐渐减小(图 6),从而使得 平台应力降低,导致坍塌平台的降低;另一方面孔壁 厚度分布趋于均匀,从而出现了长而平坦的坍塌平





Fig.8 Compressive stress-strain curves of foam samples

台,即孔隙率为 71.4%的试样。也就是说,随着孔隙 率的增加,试样的坍塌平台区域越来越接近理想泡沫 金属^[10,11,15,17,18,20,23]。从图 8 还可以看到,孔隙率为 50.2%的试样的坍塌平台远高于孔隙率为 62.8%和 71.4%的试样。其原因主要是一方面前者的孔壁厚度 (图 7a)远大于后两者的孔壁厚度(图 7b,7c),另 一方面后两者形成的都是开孔结构且孔壁厚度相近。

屈服强度和杨氏模量是泡沫金属最为重要的 2 个 力学性能参数^[25],而抗压强度和杨氏模量则是骨植入 材料最为重要的 2 个力学性能参数^[5]。泡沫钛试样的 屈服强度(*σ*_s)、抗压强度(*σ*_{bc})和杨氏模量(*E*)分别介于 34.4~146.8 MPa、40.6~193.2 MPa 和 0.5~3.3 GPa,如 表 1 所示。从表中可以看到,泡沫钛的力学性能随着 孔隙率的增大而减小,这与文献[25]报道是一致的。 这一方面跟图 8 的结果保持一致,另一方面跟图 6 的 结果也保持一致(随着孔隙率的增大,泡沫钛孔壁厚 度越来越薄,导致力学性能逐渐降低)。

骨是一种具有独特结构的高密度结缔组织,在结构上主要分为皮质骨(分布在骨的外面,厚而密实)和松质骨(骨内部,呈海绵状)。其中,皮质骨是骨主要的承力部位。据文献报道,皮质骨的抗压强度和杨氏模量分别介于130~180 MPa和3~30 GPa,松质骨的介于4~12 MPa和0.02~0.5 GPa^[5]。从医学角度来看,骨替代材料的结构和性能(力学和耐腐蚀性能等)应尽可能的接近人骨,这样才能更好地与人骨融合在一起。特别是,骨替代材料应尽可能的避免应力遮挡现象(当植入体的杨氏模量(或刚度)高于骨的模量时,

表 1 泡沫钛的力学性能

Table	able 1 Mechanical properties of Ti foams		
Porosity/9	% $\sigma_{\rm s}/{ m MPa}$	$\sigma_{ m bc}/{ m MPa}$	<i>E</i> /GPa
50.2	146.8	193.2	3.3
62.8	48.3	55.6	0.9
71.4	34.4	40.6	0.5

植入体将承受绝大部分的载荷,导致与其周围的骨组 织由于没有受到应力的刺激而发生骨吸收现象^[26])。 也就是说,骨替代材料-骨的杨氏模量应尽可能的匹 配。从本实验制备出来的泡沫钛来看,尽管孔隙率为 50.2%和 71.4%的泡沫钛的抗压强度分别略高于皮质 骨和松质骨的强度,但杨氏模量却与骨的模量相匹配。 并且,两者的结构与骨的结构类似。因此,孔隙率为 50.2%和 71.4%的泡沫钛可分别作为皮质骨和松质骨 潜在的替代材料。相关的生物相容性的测试(细胞实 验)将在后面的工作中展开。

2.4 讨论

根据 Gibson-Ashby 方程^[25],当孔隙率介于 50.2%~71.4%(即相对密度介于 28.6%~49.8%)时,泡沫钛的杨氏模量介于 9~27.3 GPa。结果表明,泡沫钛的实际杨氏模量值远小于理论的杨氏模量^[11,17,23]。

对于多孔材料,影响杨氏模量(E)单个最重要 的结构参数就是它的相对密度 (ρ/ρ_s) 。对于一个开孔 泡沫钛,杨氏模量 E 与相对密度的平方成正比,即 $E/E_s=C(\rho/\rho_s)^2$ 。其中,对于泡沫金属,常数C的值为1; E_s=110 GPa^[27](4级钛粉)。Gibson-Ashby 方程适用于 相对密度小于 0.3 或孔隙率大于 70%的理想型开孔泡 沫钛^[25]。例如,孔为圆柱形或立方体、孔径大小均一 且分布均匀和孔壁厚度分布均匀等。而实际制备出来 的泡沫金属往往形状不规则、孔径大小不一以及分布 不均等,如本实验制备得到的泡沫钛。当孔的分布不 均匀时,会导致孔壁厚度分布不均匀。由于孔壁为实 际泡沫承受载荷的部位, 孔壁厚度不均匀会导致裂纹 在孔壁厚度最薄弱处产生,然后沿着裂纹尖端处扩展, 最终导致实际泡沫金属的杨氏模量小于理论计算值。 在前人的研究当中,由 Z. Esen^[11]制备孔隙率介于 45%~70%的泡沫钛的杨氏模量介于 0.42~8.8 GPa; W. Niu^[17]制备孔隙率介于 55%~75%的泡沫钛的杨氏 模量介于 3~6.4 GPa; B. Ye^[23]制备孔隙率介于 50%~ 67%的泡沫钛的杨氏模量介于 4~11 GPa。根据 Gibson-Ashby 方程,则理论杨氏模量分别介于 9.9~33.3 GPa^[11]、6.9~22.3 GPa^[17]和 12~27.5 GPa^[23]。可见,实 际的泡沫钛的杨氏模量往往小于理想泡沫钛的杨氏模 量。因此,可以建立泡沫钛的实际杨氏模量与相对密 度的关系表达式。

3 结 论

1) 采用针状尿素作为造孔剂成功制备出了孔隙 率介于 50.2%~71.4%的泡沫钛,其屈服强度、抗压强 度和杨氏模量分别介于 34.4~146.8 MPa、40.6~193.2

MPa 和 0.5~3.3 GPa。

 2)当造孔剂含量超过 60%时,随着造孔剂含量的 增加,孔单元之间的连接形式从闭孔向开孔转变。当 造孔剂含量超过 70%时,形成开孔结构泡沫钛。

3) 孔隙率为 50.2%和 71.4%的泡沫钛的杨氏模量 分别匹配于皮质骨和松质骨的模量,理论上可作为潜 在的骨替代材料。

参考文献 References

- [1] Long M, Rack H. Biomaterials[J], 1998, 19: 1621
- [2] Nishiguchi S, Nakamura T, Kobayashi M et al. Biomaterials[J], 1999, 20(5): 491
- [3] Niinomi M. Materials Science and Engineering A[J], 1998, 243(1): 231
- [4] Hu Yuebo(胡曰博), Zhang Xinna(张新娜), Sun Wenxin(孙文兴) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S3): 297
- [5] Yang S, Leong K F, Du Z et al. Tissue Engineering[J], 2001, 7(6): 679
- [6] Singh R, Lee P D, Dashwood R J et al. Materials Technology[J], 2010, 25(3-4): 127
- [7] Bansiddhi A Sargeant T, Stupp S et al. Acta Biomaterialia[J], 2008, 4(4): 773
- [8] Zhang Yan(张 艳), Tang Huiping(汤慧萍), Li Zengfeng(李增峰) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 476
- [9] Sharma M, Gupta G K, Modi O P et al. Materials Letters[J], 2011, 65(21-22): 3199
- [10] Wen C, Yamada Y, Shimojima K et al. Journal of Materials Science: Materials in Medicine[J], 2002, 13(4): 397
- [11] Esen Z, Bor Ş. Scripta Materialia[J], 2007, 56(5): 341
- [12] Torres Y, Pavon J J, Rodriguez J A. Journal of Materials Processing Technology[J], 2012, 212(5): 1061
- [13] Bansiddhi A, Dunand D C. Intermetallics[J], 2007, 15(12): 1612
- [14] Chino Y, Dunand D C. Advanced Engineering Materials[J], 2009, 11(1-2): 52
- [15] Mansourighasri A, Muhamad N, Sulong A. Journal of Materials Processing Technology[J], 2012, 212(1): 83
- [16] Bram M, Stiller C, Buchkremer H P et al. Advanced Engineering Materials[J], 2000, 2(4): 196
- [17] Niu W, Bai C, Qiu G B et al. Materials Science and Engineering A[J], 2009, 506(1-2): 148
- [18] Sharma M, Gupta G, Modi O et al. Powder Metallurgy[J],

2012, 56(1): 55

- [19] Tuncer N, Arslan G, Maire E et al. Materials Science and Engineering A[J], 2011, 530(1): 633
- [20] Smorygo O, Marukovich A, Mikutski V et al. Materials Letters[J], 2012, 83: 17
- [21] Müller U, Imwinkelried T, Horst M et al. Eur Cell Mater[J], 2006, 11: 8
- [22] Laptev A, Bram M, Buchkremer H et al. Powder Metallurgy[J], 2004, 47(1): 85
- [23] Ye B, Dunand D C. Materials Science and Engineering A[J],

2010, 528(2): 691

- [24] Hong T, Guo Z, Yang R. Journal of Materials Science: Materials in Medicine[J], 2008, 19(12): 3489
- [25] Gibson L J, Ashby M F. Cellular Solids: Structure and Properties[M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1999: 189
- [26] Van Loon C, de Waal Malefijt M et al. Acta Orthopaedica Belgica[J], 1999, 65(2): 154
- [27] Leyens C, Peters M. *Titanium and Titanium Alloys*[M].Weinheim: Wiley Online Library, 2003: 20

Microstructure and Mechanical Properties of Titanium Foams Prepared with Carbamide as Space Holder

Xiao Jian, Qui Guibao, Liao Yilong, Bai Chenguang (Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Production of Ti foams using acicular carbamide as space holder in the case of spacer content between 60%~80% has been investigated. Ti foams having porosities in the range of 50.2%~71.4% have been manufactured. The SEM microstructure shows that the connectivity degree of macrospores grows with higher spacer content, and Ti foams with open-cell structure are formed when the spacer content is beyond 70%. The compressive tests indicate that the mechanical properties of Ti foams decrease with increasing porosity. The resultant yield strength, compressive strength and Young's modulus vary in the range of 34.4~146.8 MPa, 40.6~193.2 MPa and 0.5~3.3 GPa, respectively. Ti foams with porosity 50.2% and 71.4% may theoretically serve as potential substituted materials for cortical and cancellous bone, respectively.

Key words: titanium foam; space-holder technique; microstructure; mechanical property; biomaterials

Corresponding author: Qiu Guibao, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Chongqing 400044, P. R. China, Tel: 0086-23-65111256, E-mail: qiuguibao@cqu.edu.cn