

生物医用多孔 Ti-6Mo 合金选择性激光烧结的结构特征和力学行为

颜芳霞¹, 何雪明¹, 俞经虎¹, 武美萍¹, 何新波², 曲选辉²

(1. 江南大学 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江苏 无锡 214122)

(2. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 采用选择性激光烧结金属元素 Ti、Mo 和粘结剂的混合粉末, 制备了多孔 Ti-6Mo 合金, 并研究了其结构特征和力学性能。结果表明, 多孔 Ti-6Mo 合金的孔隙结构与烧结工艺有关, 随着烧结温度从 1000 °C 升高到 1200 °C, 孔隙由三维连通孔变为相互孤立孔, 孔隙率从 58% 下降到 24%, 孔径从 112 μm 减小到 43 μm; 多孔 Ti-6Mo 合金在室温为片层组织, 均由大量 α 相和少数 β 相构成, 并伴有微量 α 析出物; 压缩应力-应变曲线表现为弹性变形、塑性屈服和断裂区三阶段, 随着孔隙率降低, 弹性模量和屈服强度分别在 2.07~11.9 GPa 和 31.4~152.8 MPa 增大, 且相对弹性模量和相对屈服强度和相对密度之间遵循幂律关系。多孔 Ti-6Mo 合金的孔隙特征和力学性能均可满足自然骨要求, 是一种可行的医用材料。

关键词: 钛合金; 选择性激光烧结; 多孔结构; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)06-1477-06

钛及钛合金具有低密度、高比强度、良好的耐腐蚀性和生物相容性, 近年来被广泛应用于骨植入和牙修复材料^[1]。然而, 钛基材料的弹性模量 (55~110 GPa) 远高于自然骨 (0.01~28.8 GPa), 使得载荷不能完全从植入体传递到相邻骨组织, 最终导致骨吸收和植入体松动, 从而限制了其进一步的应用^[2]。如果在钛合金中引入孔隙结构, 那么其密度、模量和强度均可通过调整孔隙达到与被替换骨组织相匹配的力学性能。此外, 多孔结构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。因此, 多孔钛合金被认为是目前很有吸引力的生物植入材料, 也成为近年来生物材料的研究热点^[3]。

目前, 多孔钛及钛合金最常用的制备方法是粉末冶金法^[4], 为得到孔隙在制备过程中添加了大量造孔剂, 另外还需要专用模具。然而, 医用植入材料的最大特点是尺寸因人而异、结构形状复杂、微小细节丰富, 传统制造方法很难柔性加工。选择性激光烧结 (selective laser sintering, SLS) 作为一种重要的快速成形技术, 能够根据三维 CAD 模型制造任意复杂形状的零件^[5]。SLS 通过熔化粉末中的聚合物, 从而将其余粉末粘在一起, 成形后经过脱脂工艺将粘结剂

去除, 使得材料内留下大量蜂窝状孔洞, 这对制备多孔材料是极其有利的。另外, 粉末在 SLS 成形过程中受到的压力极小, 因而通常得到的是多孔材料, 即 SLS 更容易制备多孔材料。但是, 目前绝大多数研究工作更关注的是采用 SLS 结合后处理的方法获得全致密材料, 如: SLS 结合高温烧结或液相烧结、SLS 结合熔渗低熔点树脂或金属及 SLS 结合等静压处理等^[6,7]。最近, 丁冉等^[8]采用 SLS 技术已经成功制作了钛合金支架以修复骨缺损, 而采用 SLS 技术制备多孔钛铝合金的报道很少。

本实验首先采用 SLS 技术制备生物医用的多孔 Ti-6Mo 合金, 然后研究其孔隙结构、显微组织、力学性能及相互之间的影响关系, 进而评估多孔 Ti-6Mo 合金作为生物植入材料的可行性。

1 实验

氢化脱氢钛粉和雾化钼粉作为金属结构粉末, 其粒度范围分别为 30~110 μm 和 10~50 μm, 化学成分见表 1, 环氧树脂粉末作为粘结剂。按照 Ti-6Mo 合金的名义成分 (质量分数, %), 首先 Ti 和 Mo 的金属粉末在 XGP30A 球磨机中以 3:2 的球料比和 60 r/min 的转速在

收稿日期: 2015-07-13

基金项目: 国家自然科学基金 (51501073, 51275210); 江苏省自然科学基金 (BK20140162); 中央高校基本科研业务费专项资金 (JUSRP11455, JUSRP51511)

作者简介: 颜芳霞, 女, 1985 年生, 博士, 讲师, 江南大学机械工程学院, 江苏 无锡 214122, 电话: 0510-85910562, E-mail: xiefangxia@aliyun.com

室温下预混合 2 h；然后加入 5% 粘结剂粉末，并与金属粉末一起混合 3 h，得到了 TiMo 混合粉末；接着对此混合粉末进行 SLS，其工艺参数选择如下：激光功率 25 W、扫描速度 1800 mm/s、扫描间距 0.15 mm 和切片厚度 0.15 mm；最后将成形坯在充满氩气 GSL-1200X 管式炉内脱脂和烧结：脱脂以 3 °C/min 速率加热到 600 °C 并保温 1 h，接着以 5 °C/min 速率加热到 1000~1200 °C（50 °C 间隔）并保温 2 h，之后冷却到室温。

采用 LEO-1450 扫描电子显微镜观察多孔 Ti-6Mo 合金的孔隙特征和显微组织，并借助自带的 KEVEX Sigma 能谱微分析仪分析合金元素。基于采集到的扫描电子图片，采用专业图像分析软件 IPP 计算多孔 Ti-6Mo 合金的孔径大小和孔隙含量。采用 Dmax-RB 型 X 射线衍射仪（Cu K α ， $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ）进行物相分析。采用 CMT4305 万能力学试验机对 $\phi\ 6\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$ 试样在室温下进行压缩测试，加载速率为 0.5 mm/s。每组试样至少测量 5 次，然后求其平均数作为测试值。

2 结果与分析

2.1 多孔结构

图 1 所示为多孔 Ti-6Mo 合金在不同温度烧结后的孔隙形貌和分布。由图可知，多孔 Ti-6Mo 合金的孔隙结构与烧结温度有很大关系。在不同温度烧结后，孔

隙形貌均为不规则形状，孔隙在基体中的分布较均匀。在 1000 °C（图 1a 和 1b），几乎所有孔隙都为开孔且三维贯通于整个试样；1050 °C（图 1c）时的孔隙特征与 1000 °C 的相似，仍为连通孔占据主导地位；随着烧结温度升高，部分小孔径的开孔逐渐发展为闭孔，如图 1d 所示，在 1100 °C 开孔和闭孔的数量相当；而到 1150 °C 时（图 1e），闭孔已取代开孔成为主要孔隙特征；当烧结温度进一步升高到 1200 °C 时（图 1f），绝大部分孔隙为相互孤立的闭孔。除了孔隙形貌外，孔隙率和孔径也是多孔材料的重要特征参数。如图 2 所示，多孔 Ti-6Mo 合金的结构参数随烧结温度升高而减小。当烧结温度从 1000 °C 增加到 1200 °C 时，总孔隙率（孔隙率）从 58% 下降到 24%，开孔率从 55% 减少到 5%，即闭孔率从 3% 增加到 19%，而平均孔径从 112 μm 减小到 43 μm 。由以上分析可知，具有三维连通孔的孔隙结构对应着高孔隙率和大孔径，而相互独立孔对应着低孔隙率和小孔径。在后面的研究中，为了简化，均以孔隙率来代表多孔 Ti-6Mo 合金的孔隙特性。

SLS 制备的多孔 Ti-6Mo 合金，只在预成形过程中受到了铺粉滚筒的极小压力，但是这个作用力主要是为了把粉末铺平，且金属粉末颗粒仅依靠粘结剂连接在一起。成形坯在后处理（脱脂和烧结）之前，其内

表 1 金属粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of metal powder ($\omega/\%$)

Powder	H	C	N	O	Si	Cl	Fe	Ni	Bal.
Ti	0.02	0.02	0.04	0.25	0.02	0.05	0.06	0	Ti
Mo	0.07	0.05	0.05	0.20	0.02	0.01	0.06	0.01	Mo

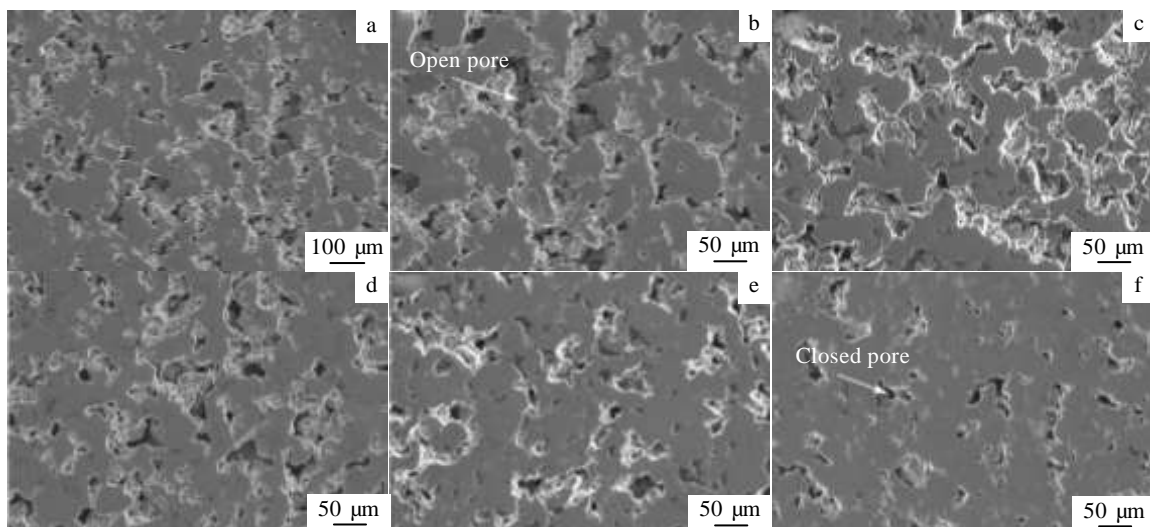


图 1 多孔 Ti-6Mo 合金在不同温度烧结后的扫描电镜照片

Fig.1 SEM micrographs of porous Ti-6Mo alloy sintered at different temperatures: (a, b) 1000 °C, (c) 1050 °C, (d) 1100 °C, (e) 1150 °C, and (f) 1200 °C

部已经存在大量的蜂窝状孔洞，成为三维连通孔的通道。在后处理过程中，随着粘结剂的逐步分解和挥发，金属粉末颗粒开始相互接触，并随着烧结温度的升高而形成烧结颈。当烧结温度进一步升高时，烧结颈长大，使得孔隙数量减少同时孔径减小。作为生物植入材料，为了促进骨组织形成，孔隙是必需条件。孔的形貌特征包括孔隙含量、孔径大小和孔连通性等对骨再生同样重要。然而，到目前为止，骨生长的最佳孔径仍然存在争议。研究指出细胞能够在孔径等于或大于自身尺寸的孔洞中长入、粘附和繁殖，其大小约为 30 μm^[9]。Hulbert 等^[10]发现自然骨发生明显生长的最佳孔径是 75~100 μm。Itälä 等^[11]认为新骨生长数量不依赖于孔径，或者说新骨在孔径中生长无明确的临界值，因为发现骨生长在不同孔径间（50，75，100 和 125 μm）无显著差异。一个相似的观点认为由于活体内骨特性和生物材料的多样性，无法推荐精确的孔隙体积和孔径大小作为骨组织长入的一个普遍指南^[12]。Götz 等^[13]发现骨重建在不同孔径的表面发生，但是植入 3 周后骨在 300 μm 孔径生长慢于 200 μm 孔径。由此可以推断，30~200 μm 孔径预期产生较好的骨整合。至于孔隙率，20%~50%孔隙率能够获得较理想的新骨组织长入^[14]。在本研究中，通过 SLS 方法得到的多孔 Ti-6Mo 合金，能够满足骨生长的结构参数要求。

2.2 显微组织

图 3 为多孔 Ti-6Mo 合金在不同温度烧结并冷却至室温的 XRD 图谱。多孔 Ti-6Mo 合金在 1000~1200 °C 烧结后，物相组成相近，均由 α 相和 β 相组成，其中 α 为主相。在 1000~1150 °C，β 相在 (110) 和 (211) 晶面有明显的衍射峰，而到 1200 °C 时在 (200) 晶面也出现了衍射峰，且随着烧结温度升高，β 相衍射峰的强度缓慢增大，表明 β 相在多孔 Ti-6Mo 合金中的含

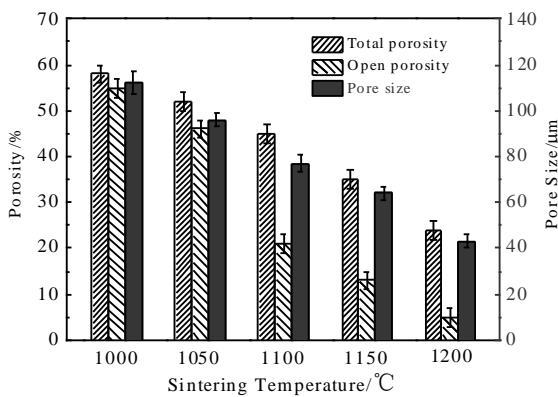


图 2 多孔 Ti-6Mo 合金在不同温度烧结后的结构参数

Fig.2 Pore structural parameters of Ti-6Mo alloy sintered at different temperatures

量少量增加。两相 Ti 合金具有良好的综合性能，如屈服强度高、断裂韧性好和耐蚀性强等。Mo 是一种重要的 β 稳定剂，能够有效降低 α 向 β 的转变温度。当 Mo 含量低于 10% 时，Ti-Mo 合金总是会产生两相结构^[15]。

图 4 为多孔 Ti-6Mo 合金在炉内烧结且冷却到室温的微观组织。在 1000~1200 °C，除了孔隙外（黑色部分），还可以看到一个片层组织，其由相互交织的呈薄片状 α 相和少量细丝状 β 相构成。在 1000 °C（图 4a 和 4b），还有稀少的 Mo 团聚体（较亮）和少量的 α 析出物（较暗）存在于孔壁中。随着烧结温度的升高（图 4c~4f），Mo 原子逐渐固溶到 Ti 基体中而消失，呈暗黑色的析出物逐渐长大，且 β 相愈发密集地分布在 α 相上，表明越来越多的 β 相在从烧结温度炉冷到室温的过程中被保留下来，这与 XRD 结果一致。

多孔 Ti-6Mo 合金在后续加热过程中，内部同时发生了 Ti 的自扩散和 Ti 与 Mo 之间的互扩散。然而，Mo 在 Ti 中的扩散速度远小于 Ti 的自扩散速度，这将阻碍 Ti 与 Mo 的互扩散性^[16]。此外，合金中存在的大量孔隙也将隔断金属颗粒之间的相互扩散通道，从而降低互扩散^[17]。因此，在较低温度烧结时，Mo 还未充分扩散而导致团聚，同时在片层组织内析出 α。当烧结温度不断升高时，Mo 原子获得了足够的活化能后继续扩散以完全溶解在基体中，此时析出物也逐渐长大。

2.3 力学性能

图 5 为多孔 Ti-6Mo 合金的压缩应力应变曲线。不同孔隙特征的 Ti-6Mo 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：起初的弹性区，应力随应变线性增加，孔壁能够弹性变形；接着是一段很长的屈服区，应力随应变连续增加直至达到最大应力，孔壁发生塑性变形；最后的断裂区（点），

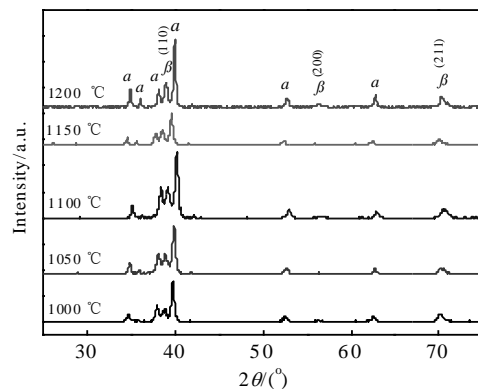


图 3 多孔 Ti-6Mo 合金在不同温度烧结后 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of porous Ti-6Mo alloy sintered at different temperatures

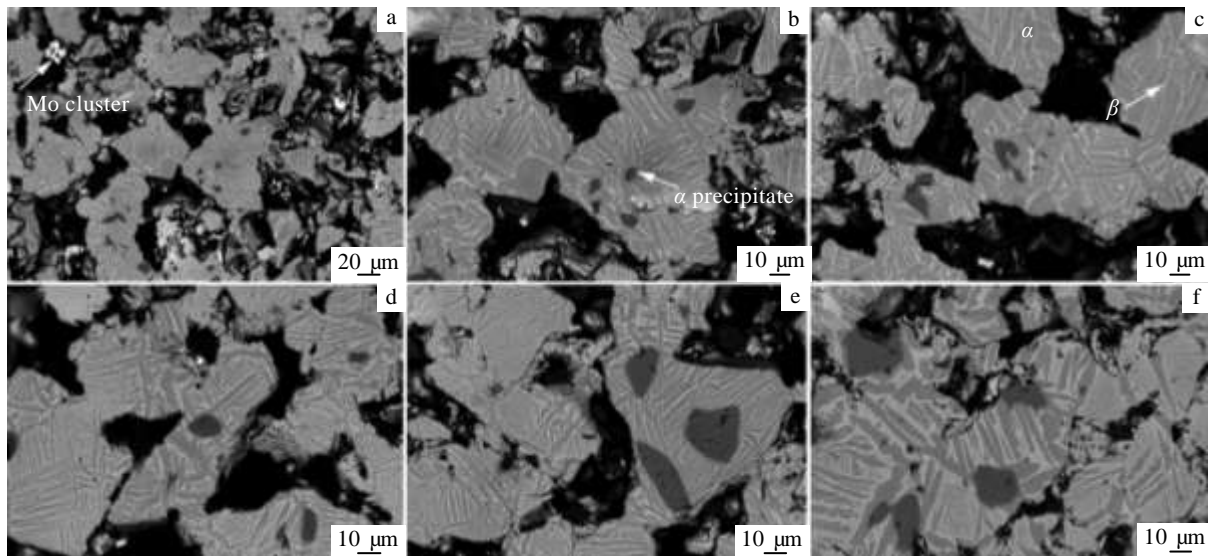


图 4 多孔 Ti-6Mo 合金在不同温度烧结后背散射电子照片

Fig.4 Backscattered electron images of porous Ti-6Mo alloy sintered at different temperatures: (a, b) 1000 °C, (c) 1050 °C, (d) 1100 °C, (e) 1150 °C, and (f) 1200 °C

此时孔壁已坍塌。随着孔隙率减少，弹性变形区和塑性变形区均变大，且应力应变曲线都很光滑，这表明延展性良好。

多孔 Ti-6Mo 合金的力学性能列于表 2，同时提供了自然骨的弹性模量和压缩强度以进行对比^[2,18]。随着孔隙率减少，多孔 Ti-6Mo 合金的模量、强度和应变均在增大，即当孔隙率从 58% 降低到 24% 时，弹性模量、屈服强度、抗压强度和最大应变分别在 2.07~11.9 GPa, 31.4~152.8 MPa、135.3~575.6 MPa 和 27.3%~ 43.5% 逐步增大。与自然骨对照，发现孔隙含量高的 Ti-6Mo 合金，其弹性模量可与松质骨完全匹配，且其强度高于松质骨，而低模量和高强度的结合对植入材料来说是一种更理想的状态。同时，孔隙含量低的 Ti-6Mo 合金，其更适合于皮质骨的替换材料。自然骨的力学性能是多变的，取决于年龄、类型、性别和种族等。因此，对植入材料的力学性能要求也相应地变化。本实验的多孔 Ti-6Mo 合金，其力学性能可以通过调整孔隙结构达到与自然骨匹配的目的。

多孔材料的孔隙率或密度是影响其模量和强度的最重要结构参数。目前，很多经验公式被用来描述多孔材料的力学性能与其孔隙率的依赖关系，最典型代表就是 Gibson-Ashby 理论^[19]。但是，几乎所有理论模型都建立于理想化的结构特征，如均匀的球形、圆柱形或立方形孔隙呈立方体排列。显然，现实材料中的孔隙是不规则的，且其分布也不是完全均匀的，因此这样获得的关系式不能直接应用于实际材料。在本研

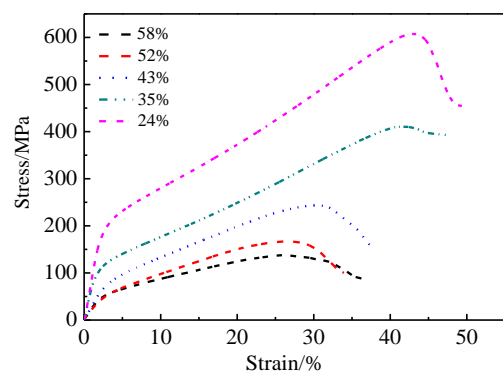


图 5 多孔 Ti-6Mo 合金压缩应力应变曲线

Fig.5 Compressive stress-strain curves of porous Ti-6Mo alloy with different porosity contents

究中发现，多孔 Ti-6Mo 合金的相对力学性能 (E/E_s 和 σ/σ_s) 与相对密度 (ρ/ρ_s) 之间遵循幂律关系，如图 6 中的拟合线所示，符号为试验点。公式 (1) 和 (2) 分别表达了相对屈服强度和相对弹性模量与相对密度之间的数学关系：其中 E 、 σ 和 ρ 分别是多孔 Ti-6Mo 合金的弹性模量、屈服强度和密度，加下标“S”的为块体合金的相应性能。公式中的系数和指数反映了多孔 Ti-6Mo 合金的力学性能与结构特征之间的特定关系， R^2 值均大于 0.95，表明试验值与拟合值很接近。

$$\frac{E}{E_s} = 0.2997 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{3.176}, R^2=0.9849 \quad (1)$$

表 2 多孔 Ti-6Mo 合金力学性能

Table 2 Mechanical properties of porous Ti-6Mo alloy

Porosity/%	Elastic modulus, E/GPa	Yield strength, σ/MPa	Compressive strength, σ_m/MPa	Maximum strain, $\delta/\%$
58±3	2.07±0.19	31.4±3.50	135.3±2.82	27.3±3.21
52±2	2.98±0.20	42.6±4.25	161.2±3.97	28.6±2.48
43±3	4.32±0.48	59.5±6.81	264.3±7.49	31.8±0.78
35±2	6.75±0.31	86.3±5.67	414.3±14.0	42.1±0.30
24±2	11.9±1.13	152.8±15.1	575.6±17.7	43.5±0.12
Cancellous bone	0.01~3.0	-	0.2~80	
Cortical bone	4.4~28.8	-	96~200	

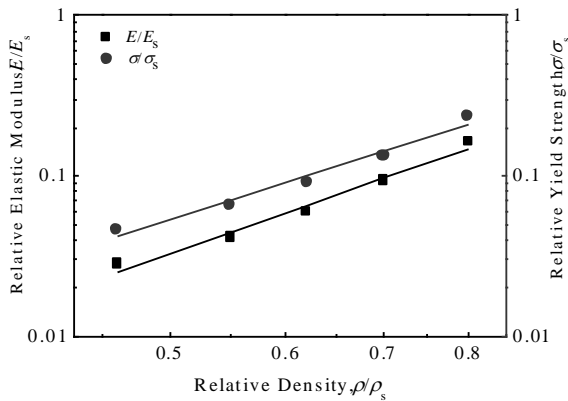


图 6 多孔 Ti-6Mo 合金相对力学性能随相对密度变化

Fig.6 Change of relative mechanical properties of porous Ti-6Mo alloy with relative density

$$\frac{\sigma}{\sigma_s} = 0.4013 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{2.918}, R^2=0.9772 \quad (2)$$

3 结 论

1) 多孔 Ti-6Mo 合金的孔隙结构受烧结工艺影响。当烧结温度升高时，孔隙形貌由大连通孔逐渐变为小孤立孔，同时孔隙率降低。在 1000~1200 °C 烧结后，孔隙率为 58%~24%，开孔率为 55%~5%，孔径为 112~43 μm。

2) 多孔 Ti-6Mo 合金的微观组织相似，受烧结工艺影响较小。在 1000~1200 °C 烧结后，多孔 Ti-6Mo 合金主要由 α 和 β 的片层组织构成，并有微量 α 析出物。此外，随着烧结温度升高，β 相在基体中的体积分数少量增加，且 α 析出物缓慢长大。

3) 在室温压缩过程中，多孔 Ti-6Mo 合金显示出相似的应力-应变行为，经历了从弹性，屈服至断裂的变形，并表现出良好的塑性。当孔隙率在 58%~24% 降低时，弹性模量和屈服强度分别在 2.07~11.9 GPa 和

31.4~152.8 MPa 增大，且相对弹性模量和相对屈服强度与相对密度之间存在幂律关系。

参考文献 References

[1] Zhu Kangping(朱康平), Zhu Jianwen(祝建雯), Qu Henglei(曲恒磊). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 2058

[2] Geetha M, Singh A K, Asokamani R et al. *Prog Mater Sci*[J], 2009, 54(3): 397

[3] Shao Huiping(邵慧萍), Yang Donghua(杨栋华), Wei Ran(魏然) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(S1): 281

[4] Rao X, Chun C L, Zheng Y Y. *J Mech Behav Biomed*[J], 2014, 34: 27

[5] Mazzoli A. *Med Biol Eng Comput*[J], 2013, 51(3): 245

[6] Liu J H, Shi Y S, Lu Z L et al. *Appl Phys A*[J], 2007, 89(3): 743

[7] Shahzad K, Deckers J, Kruth J P et al. *J Mater Process Tech*[J], 2013, 213(9): 1484

[8] Ding Ran(丁冉), Wu Zhihong(吴志宏), Qiu Guixing(邱贵兴) et al. *National Medical Journal of China* (中华医学杂志)[J], 2014, 94(19): 1499

[9] Zinger O, Anselme K, Denzer A et al. *Biomaterials*[J], 2004, 25(14): 2695

[10] Hulbert S F, Young F A, Mathews R S et al. *J Biomed Mater Res*[J], 1970, 4(3): 433

[11] Itälä A I, Ylänen H O, Ekholm C et al. *J Biomed Mater Res*[J], 2001, 58(6): 679

[12] Karageorgiou V, Kaplan D. *Biomaterials*[J], 2005, 26(27): 5474

[13] Göz H E, Müller M, Emmel A et al. *Biomaterials*[J], 2004, 25(18): 4057

[14] Krishna B V, Bose S, Bandyopadhyay A. *Acta Biomater*[J], 2007, 3(6): 997

[15] Min X H, Tsuzaki K, Emura S et al. *Mater Trans*[J], 2011,

- 52(8): 1611
- [16] Delvat E, Gordin D M, Glorianta T *et al.* *J Mech Behav Biomed*[J], 2008, 1(4): 345
- [17] Xie F X, He X B, Lu X *et al.* *Mater Sci Eng C*[J], 2013, 33(3): 1085
- [18] Evans F G. *Artif Limbs*[J], 1969, 13: 37
- [19] Gibson L J, Ashby M F. *Cellular Solids: Structure and Properties*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997: 183

Structural Characteristics and Mechanical Behavior of Selective Laser Sintered Porous Ti-6Mo Alloy for Biomedical Applications

Xie Fangxia¹, He Xueming¹, Yu Jinghu¹, Wu Meiping¹, He Xinbo², Qu Xuanhui²

(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

(2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Porous Ti-6Mo alloy was prepared from mixed powders of Ti, Mo and binder by selective laser sintering, and the structural characteristics and mechanical properties were investigated. The results show that the pore features are relative with the sintering process. As the sintering temperature rises from 1000 to 1200 °C, the pore morphology changes gradually from interconnected to isolated pores, and the porosity level reduces from 58% to 24%, as well as the pore size from 112 to 43 μm. The porous alloy exhibits a laminar microstructure composed of dominant α and minor β phases together with a trace amount of α precipitations at room temperature. The compressive stress-strain curves consist of elastic deformation, plastic yield and fracture stage. The elastic modulus and yield strength increase in the ranges 2.07~11.9 GPa and 31.4~152.8 MPa, respectively, with the decrease in porosity; meanwhile the relationship between the relative mechanical properties and relative density is found to obey a power law relation. Porous Ti-6Mo alloy may be a feasible biomaterial because both porous structure and mechanical properties can meet the requirement of natural bones.

Key words: titanium alloy; selective laser sintering; porous structure; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Xie Fangxia, Ph. D., Lecturer, School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, P. R. China, Tel: 0086-510-85910562, E-mail: xiefangxia@aliyun.com