

Ti-13Nb-13Zr 表面多孔梯度合金的制备及性能研究

刘 龙¹, 张玉勤^{1,2}, 孟增东³, 蒋业华¹

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 云南省钛材应用产品工程技术研究中心, 云南 楚雄 651209)

(3. 云南省第一人民医院, 云南 昆明 650032)

摘要: 利用放电等离子烧结 (SPS) 技术制备了中间致密、表面多孔的 Ti-13Nb-13Zr 梯度合金, 研究了烧结温度 (950~1200 °C) 对梯度合金组织演变、界面结合、表面孔隙特征、力学及体外矿化性能的影响。结果表明: 随烧结温度的逐步上升, 梯度合金中 α -Ti 相减少, β -Ti 相增多, 组织逐渐连续均匀分布, 晶粒得到细化, 中间基体与多孔层界面呈连续过渡且形成良好的冶金结合, 表面多孔层孔隙率下降而平均孔径减小; 梯度合金抗压强度值随烧结温度升高呈先增大后减小趋势, 而弹性模量值变化不大; 综合分析, 烧结温度为 1150 °C 时, 制备的表面多孔梯度合金不仅具有良好的力学性能 (抗压强度 893 MPa, 弹性模量 16 GPa), 而且具有适宜的孔隙参数 (孔隙率 34.7%, 平均孔径 340.9 μm) 及优异的类型磷灰石形成能力与体外矿化性能。

关键词: Ti-13Nb-13Zr 梯度合金; 烧结温度; 组织演变; 力学性能; 磷灰石形成能力

中图分类号: TG146.23; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)11-4015-08

Ti-13Nb-13Zr 合金是一种低弹性模量、耐腐蚀性能良好及生物相容性优良的生物医用钛合金^[1-5], 该合金与纯钛和 Ti-6Al-4V 合金 (弹性模量为 110 GPa 左右) 相比, 弹性模量仅为 79 GPa, 且不含有毒元素 Al 和 V, 在血管支架、口腔护理、人工关节等方面中有良好的应用前景^[6,7]。但是该合金同样也属于生物惰性材料, 表面无生物活性, 缺乏主动修复功能, 且弹性模量与人骨弹性模量相比 (2~20 GPa) 仍然较高^[8-10], 植入后难以满足生物适配性要求。相关研究表明^[11-14], 将钛及钛合金进行多孔化, 在降低弹性模量与减少“应力-屏蔽”效应的同时, 还有利于生物组织在孔隙上的粘附、增殖和爬行, 从而与植入体组织进行良好的骨性结合, 但也存在着强度急剧下降的问题, 限制了其应用范围^[15-17]。而将 Ti-13Nb-13Zr 合金设计成表面多孔梯度结构, 通过中间致密层保持足够强度, 高孔隙率表面多孔层在降低合金弹性模量的同时还能赋予一定的生物活性, 从而避免在合金基体上制备涂层改善活性时, 因涂层与金属基体之间物化性能差异性导致可能存在的一些问题。目前国内外关于表面多孔梯度合金研究的报道涉及比较少。

放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 技术具有的低温、短时、高效, 产生温度梯度场效应等优

势使其在梯度功能材料方面应用广泛^[18-20]。因此, 本工作利用 SPS 技术的突出优势制备出中间致密、表面多孔的 Ti-13Nb-13Zr 梯度合金, 重点研究不同烧结温度对梯度合金微观相组成、显微组织演变、界面结合、表面孔隙特征、力学及体外矿化性能的影响及机理。

1 实验

实验原材料选用平均粒径小于 30 μm , 纯度不低于 99.5% 的 Ti 粉、Nb 粉、Zr 粉, 及平均粒径在 100~500 μm 的 NH_4HCO_3 造孔剂 (分析纯 AR)。图 1 为制备表面多孔 Ti-13Nb-13Zr 梯度合金流程图: 首先以 Ti-13Nb-13Zr 合金名义成分称取粉末配料, 按球料质量比 3:1 加入磨球一并放入球磨罐中, 以 300 r/min 转速球磨 10 h; 随后将球磨后烘干备用的混合粉末分为两部分, A: Ti-Nb-Zr 混合粉末, B: Ti-Nb-Zr- NH_4HCO_3 混合粉末 (15% 造孔剂, 质量分数), 并按照粉末 B、粉末 A 依次装入模具套筒的外层 ($\Phi 15 \text{ mm} \times 140 \text{ mm}$) 和内层 ($\Phi 7.5 \text{ mm} \times 140 \text{ mm}$), 在力学试验机上以 50 kN 压力保压 30 min 整体预压成形; 最后将获得的生坯装入石墨模具中, 利用放电等离子烧结设备 (SPS-515S 型, Syntex Inc, Japan) 进行烧结, 为了保持多孔梯度结构, 采用无压烧结方式, 烧结工艺为: 以 100 °C/min

收稿日期: 2020-11-17

基金项目: 国家自然科学基金 (31660262)

作者简介: 刘 龙, 男, 1994 年生, 硕士生, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, E-mail: 1175025069@qq.com

的升温速率升温至目标烧结温度，保温 5 min 后随炉冷却至 100 °C 左右取出，整个烧结过程中系统真空度小于 10 Pa。根据前期探索实验，烧结温度低于 950 °C 时，试样烧结效果不佳，而高于 1200 °C 时，试样收缩严重，多孔梯度结构出现融合现象，故本实验采取的烧结温度分别为 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 °C。

烧结试样的相对致密度采用阿基米德排水法来测量；微观相组成用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪进行分析；利用 Nikon ECLIPSE MA200 金相显微镜结合 Image J 图像分析软件对多孔梯度合金界面形貌及多孔层孔隙特征进行观察和分析；组织演变与成分检测分析使用荷兰 Philips XL30 型扫描电镜结合 EDS 能谱；在日本岛津 AG-X 万能材料试验机上进行力学性能测试，根据 GB/T7314-2017 标准，将多孔梯度合金整体线切割成标准试样测量其力学性能（抗压强度、弹性模量），加载速率为 1 mm/min，一组 3 个样取平均值；体外矿化浸泡实验在电热恒温水浴箱里（37 ± 1 °C）进行，浸泡溶液为模拟人工体液 Hank's 溶液。溶液中成分配比为：KCl 0.40 g、Na₂HPO₄·12H₂O 0.12 g、CaCl₂ 0.14 g、NaCl 8.00 g、MgSO₄·7H₂O 0.10 g、NaHCO₃ 0.35 g、MgCl₂·H₂O 0.10 g、KH₂PO₄ 0.06 g、葡萄糖 1.00 g、去离子水 1.00 L，每天更换溶液 1 次，实验周期 14 d。

2 结果与分析

2.1 表面多孔梯度合金组织演变与界面结合

图 2 为不同烧结温度下表面多孔梯度合金的 X 射线衍射图谱（对中间层和多孔层基体微观相组成进行分析，两者 X 射线衍射图谱一致）。从图中可以看出，

不同烧结温度下制备的试样均由 α-Ti 和 β-Ti 组成，而 Nb、Zr 元素衍射峰则分别与 β-Ti、α-Ti 衍射峰重合难以区分。随着烧结温度的升高，促使合金内各元素扩散速率加快，作为 β 相稳定元素的 Nb 更多固溶于 Ti 元素中，促进了 α-Ti 向 β-Ti 的转变，β 相衍射峰强度逐渐增强，这种转变将有利于力学性能改善。

为了分析不同烧结温度下多孔梯度合金组织形貌及分布状态，进一步利用金相显微镜对所烧结的梯度合金中间致密基体显微组织进行了观察，如图 3 所示。可以看到烧结温度为 950 °C 时，合金中有片状 α-Ti 相和 β-Ti 相，β-Ti 晶界不完整，还存在较大块不连续的过饱和 Ti(Nb) 固溶体（图 3a）；随着烧结温度的提高，元素之间扩散速率加快，促进了合金化进程，晶粒得到细化，片状 α-Ti 逐渐转变为平行细直的针状 α-Ti 弥散分布在 β-Ti 晶粒内，β-Ti 晶界清晰完整，且过饱和 Ti(Nb) 固溶体逐渐完全固溶至基体中形成连续均匀组织（图 3e）；但随着温度进一步升高至 1200 °C 时，晶粒出现长大粗化的现象（图 3f），而这将影响着梯度合金的力学性能；烧结温度对多孔层基体组织演变规律与对中间致密基体完全一致。因此在 1150 °C 下可以获得内外层晶粒细小，组织连续均匀分布，这将对提高合金力学性能十分有利。

图 4 为不同烧结温度下多孔梯度合金的界面结合形貌。由于在表面外层添加了造孔剂(NH₄HCO₃)，采用预压成形结合无压烧结方式，在烧结温度作用下，造孔剂挥发成孔以及元素之间的相互扩散效应^[21]，获得了中间致密、表面多孔的梯度结构。在 950 °C 时(图 4a)，由于造孔剂的挥发，表面外层形成互相联通的多孔结构，但是因为烧结温度较低，内外层扩散不充分，界面处颗粒间结合较差；随着烧结温度的进一步提高（图 4b~4e），在较高温度驱动下，界面处元素之间扩

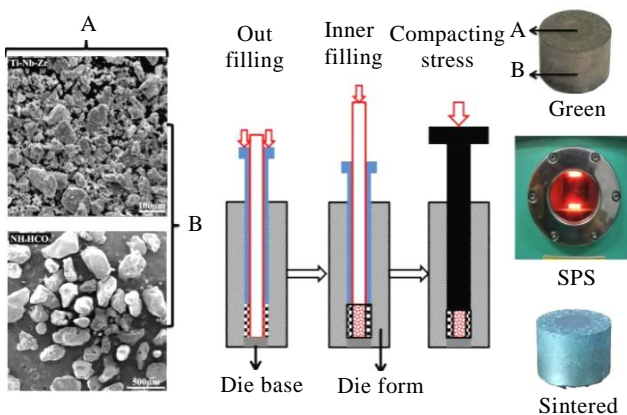


图 1 表面多孔 Ti-13Nb-13Zr 梯度合金制备流程示意图

Fig.1 Schematic for fabrication process of surface porous Ti-13Nb-13Zr gradient alloy

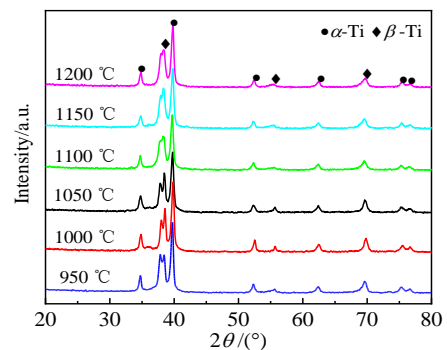


图 2 不同烧结温度下表面多孔径向梯度合金 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of surface porous Ti-13Nb-13Zr gradient alloy at different sintered temperatures

散速度加快, 颗粒间互相融合, 大孔收缩并伴随着小孔消失, 中间致密基体和表面多孔层界面逐渐变得模糊且难以区分, 说明形成了良好的冶金结合; 但温度超过 1200 °C 后 (图 4f), 烧结过程中可能出现局部液相滞留, 随炉快冷过程中热量向四周扩散形成大孔导致多孔层孔隙分布不均, 并伴有收缩融合的趋势, 破坏了表面多孔梯度合金结构完整性。利用 SEM 结合 EDS 线扫描对界面区域(1150 °C)进行了成分分析 (图

5), 结果表明, 界面两端元素均匀分布, 中间致密基体与多孔层形成了稳定的冶金结合, 不存在过渡层。在多孔层受到应力下, 良好冶金结合的界面能够将应力转移至力学性能良好的中间致密基体, 从而改善整体承受应力的能力。

2.2 表面多孔梯度合金多孔层孔隙特征

图 6 为利用金相显微镜结合 Image J 图像分析软件获得的在不同烧结温度下多孔层孔隙形貌及孔隙尺寸

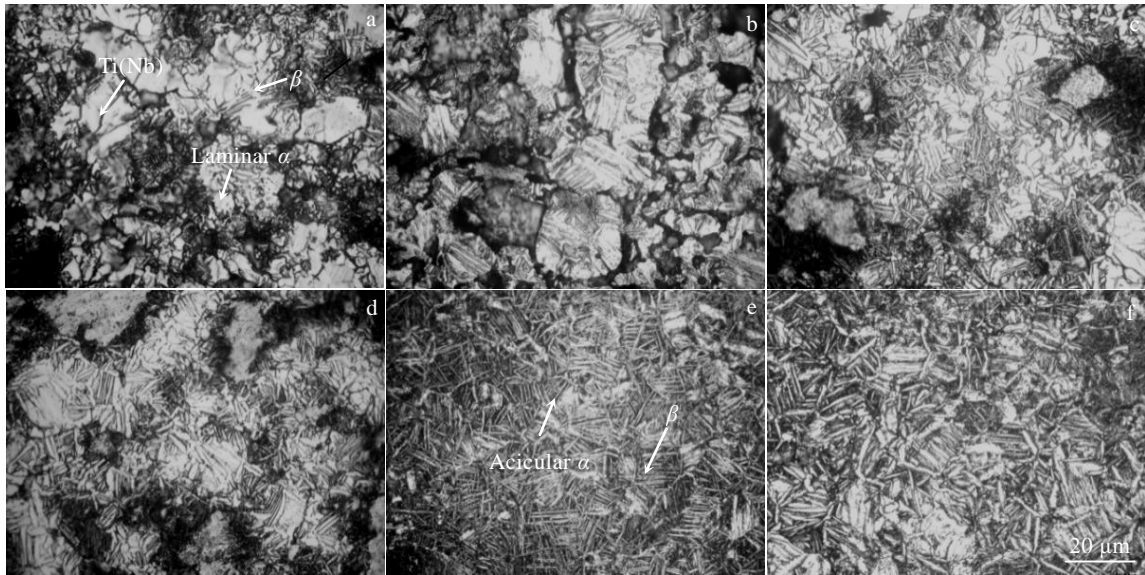


图 3 不同烧结温度下梯度合金芯部基体光学显微照片

Fig.3 Optical micrographs of the matrix for gradient alloy sintered at different temperatures: (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C, (d) 1100 °C, (e) 1150 °C, and (f) 1200 °C

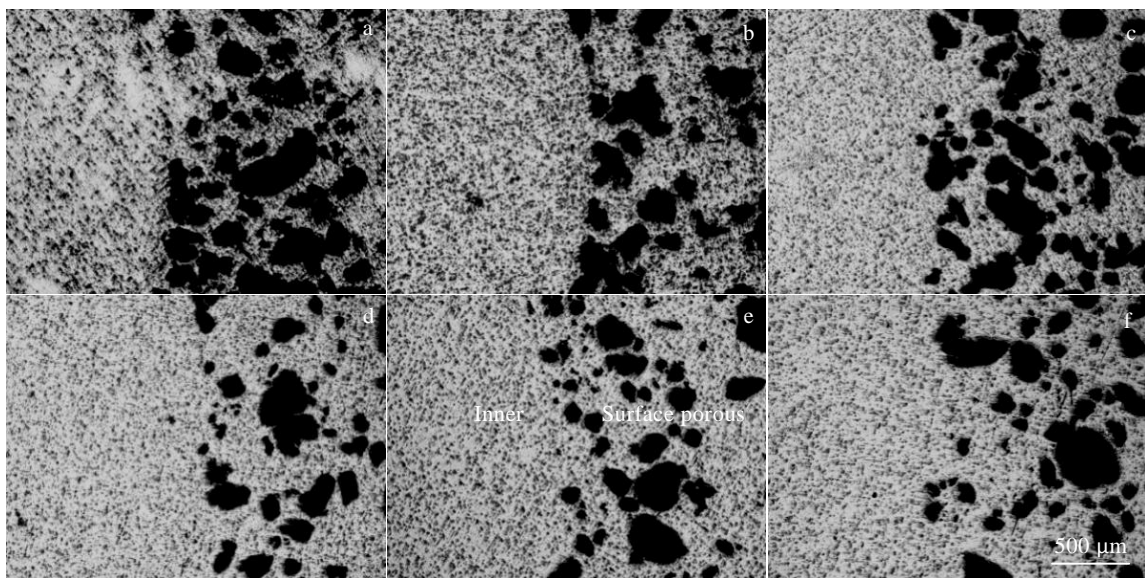


图 4 不同烧结温度下梯度合金界面光学显微照片

Fig.4 Optical micrographs of interface in the gradient alloy at different sintered temperatures: (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C, (d) 1100 °C, (e) 1150 °C, and (f) 1200 °C

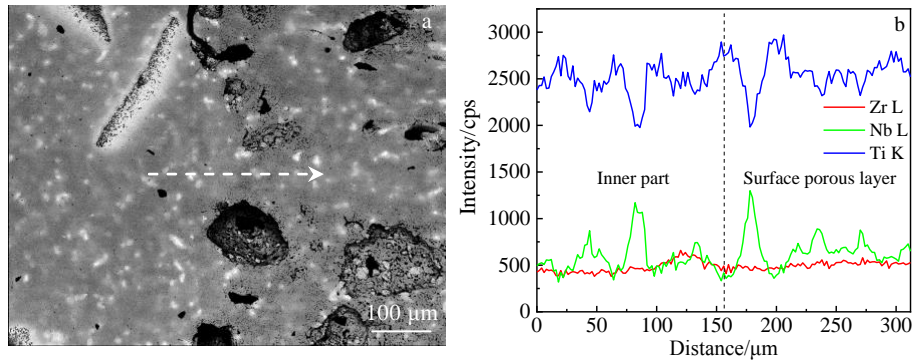


图 5 烧结温度 1150 °C 下多孔梯度合金的界面形貌和 EDS 线扫描

Fig.5 Interface morphology (a) and EDS line scanning (b) of porous gradient alloy sintered at 1150 °C

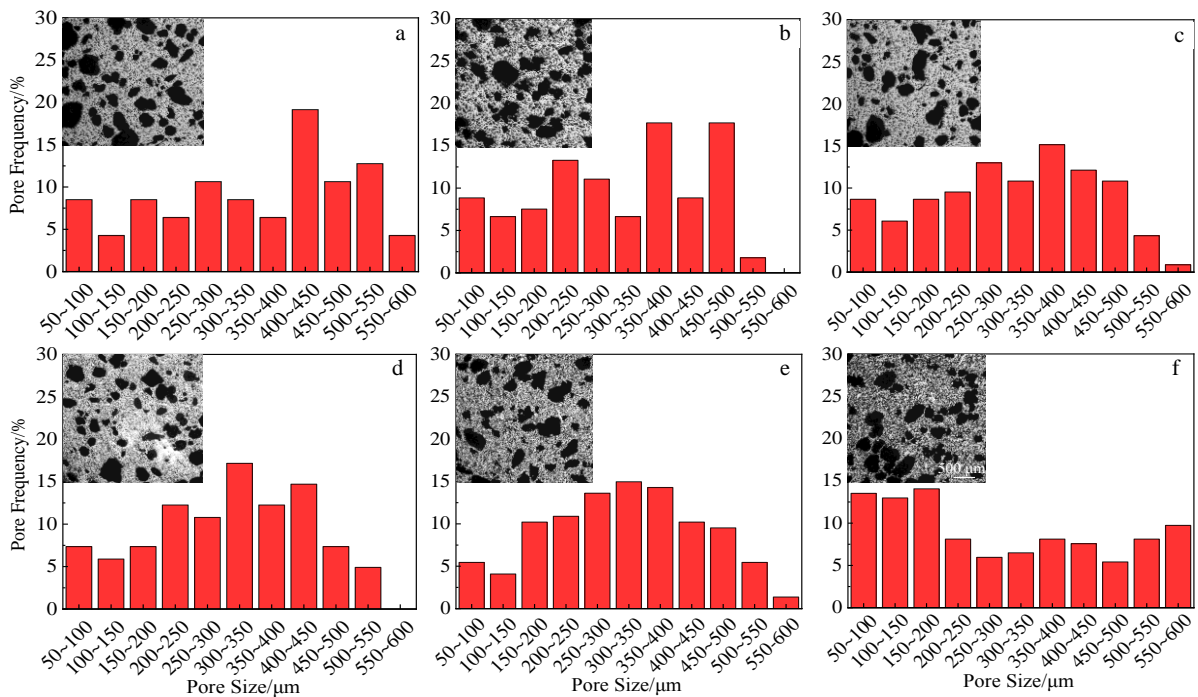


图 6 不同烧结温度下多孔层的孔隙尺寸分布统计频率

Fig.6 Statistical frequency of distributed pore size of the porous layer at different sintered temperatures: (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C, (d) 1100 °C, (e) 1150 °C, and (f) 1200 °C

分布统计频率图（除去一些尺寸在 50 μm 以下，总孔隙面积不超过 5% 的微孔），表 1 为对应的孔隙参数。可以看出，随着烧结温度的升高，孔隙率及平均孔径均呈下降趋势。孔隙率从 40.5% 下降至 29.4%，平均孔尺寸从 379.6 μm 减小至 293.7 μm。烧结温度为 1150 °C 时，孔隙率为 34.7%，平均孔尺寸为 340.9 μm。大孔尺寸及形貌主要由造孔剂决定，微孔则是因烧结过程中的体积扩散和晶界移动而形成的^[22]。从动力学上分析，随着温度的上升，元素的扩散驱动力加大，小孔逐渐合并消

失和大孔缩小球化；从热力学上分析，反应进程一般是从高能量到低能量方向进行，孔隙率下降及孔隙尺寸减小降低了合金表面自由能，这有利于合金化反应。同时从孔尺寸频率分布图能够看出孔隙尺寸分布主要在 50~500 μm 之间，随着烧结温度的升高，微孔逐渐消失，小孔融合，100~500 μm 之间的孔隙分布更加集中；但温度上升至 1200 °C 时，100 μm 以下及 500 μm 以上的孔隙突然增多，这是因为温度过高局部产生熔化现象，大小孔之间的体积差带来流动的驱动力，从而部分大孔

吞并小孔融合而形成更大的孔隙导致大尺寸孔隙突然增多,同时也因高温剧烈收缩,小尺寸孔隙变多,导致孔隙分布的不均。根据文献报道^[23-25],孔隙尺寸在 100~500 μm 之间,有利于骨组织细胞长入及组织新陈代谢物质和营养物质的输送。

进一步研究分析不同烧结温度对多孔层孔隙内部孔骨架及孔壁的影响规律,如图 7 所示。从图中能看出孔隙由大小不一的近圆孔或椭圆孔组成,部分小孔融合连通为大孔,部分孔隙内还存在微孔及通孔,这些通孔结构将有利于体液的流动,同时也是生物组织和神经长入的场所。在 950 °C 时(图 7a),孔壁粗糙且能够观察到原始金属粉末颗粒形貌。由于 SPS 特殊的烧结机制,高频通断脉冲电流并在放电瞬间产生局部超高温,引发“蒸发-凝聚”效应形成烧结颈。随着烧结温度的上升(图 7b~7e),原子扩散迁移加快,孔壁处的颗粒由接触结合转变为通过形成烧结颈的晶体结合,烧结颈逐渐长大融合,在局部液相及气体流动共同作用下,孔壁内微孔消失且逐渐变得圆润而平滑。但当温度升高至 1200 °C 时(图 7f),部分孔隙之间孔壁边缘融合,孔隙内更加平滑,而过于平滑的孔壁将不利于细胞在孔洞的粘附、增殖和爬行。

综上分析可知,在本实验中,1150 °C 下制备的表面多孔梯度合金组织不仅晶粒细小,组织连续均匀分

布,界面过渡自然,而且孔隙参数能够满足植入体组织在其表面多孔层粘附生长的要求,这将对提高表面多孔梯度合金力学性能和改善体外矿化性能十分有利。

2.3 表面多孔梯度合金力学与体外矿化性能

图 8 为不同温度下表面多孔梯度合金力学性能。从图中可以看出随着烧结温度的增加,抗压强度值随烧结温度升高呈先增大后减小趋势,而弹性模量值变化不大。烧结温度从 950 到 1200 °C 对应的平均抗压强度分别为 332、422、525、700、893、859 MPa,弹性模量

表 1 不同烧结温度下表面多孔层的表面孔隙率、平均孔尺寸、圆度及芯部微孔平均尺寸

Table 1 Porosity, average pore size, and roundness of surface porous gradient alloy sintered at different sintered temperatures

Sintering temperature/ °C	Surface's porosity/ %	Surface's average pore size/μm	Surface's average roundness	Inner's average pore size/μm
950	40.5	379.6	0.594	28.0
1000	38.7	365.1	0.579	28.3
1050	36.8	354.2	0.566	26.7
1100	35.4	351.4	0.557	26.4
1150	34.7	340.9	0.549	25.6
1200	29.4	293.7	0.517	22.1

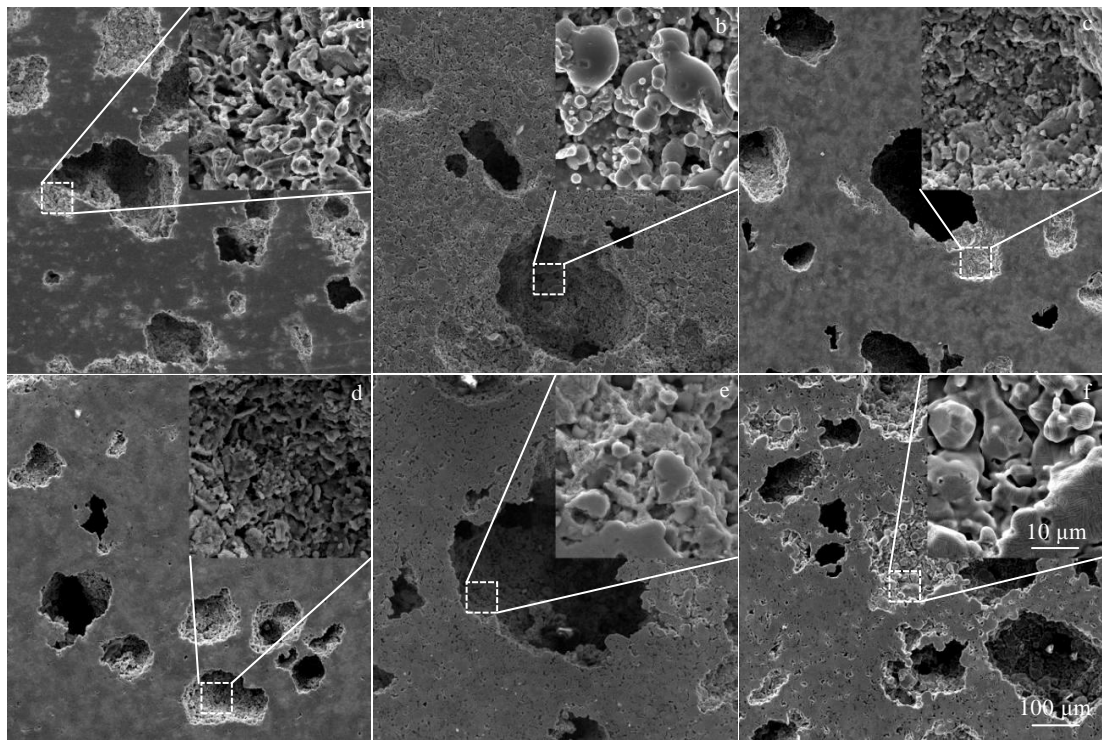


图 7 不同烧结温度下多孔层孔骨架及孔壁 SEM 照片

Fig.7 SEM images of porous framework and hole wall in surface porous gradient alloy sintered at different temperatures: (a) 950 °C, (b) 1000 °C (c), 1050 °C, (d) 1100 °C, (e) 1150 °C, and (f) 1200 °C

分别为 6.2、7.1、9.1、12.8、16.0、14.6 GPa。并在 1150 °C 下获得最高的抗压强度和弹性模量值。多孔梯度合金的中间基体致密度、组织演变、界面结合情况是影响力学性能的主要因素。利用阿基米德排水法测得 950 到 1200 °C 多孔梯度合金中间基体相对致密度分别为 89.0%、91.1%、91.4%、92.1%、93.6%、95.2%。在烧结温度为 950 °C 时，中间基体致密度低，合金存在较大块不连续过饱和 Ti(Nb) 固溶体及未完全固溶的金属颗粒，中间基体与多孔层界面结合较差，从而导致力学性能不佳；而随着烧结温度的提高，中间基体致密度逐渐提高，多孔梯度合金组织晶粒开始变得细小且均匀连续分布，界面结合良好，抗压强度明显增大；因表面多孔层的存在与制备过程中冷压成形并在烧结过程中采用无压烧结方式导致中间基体致密度不很高的原因，多孔梯度合金在压缩过程中应力得到了极大的释放，从而导致弹性模量显著降低。但温度在 1200 °C 下，合金组织晶粒开始粗大化，多孔层孔隙尺寸大孔数量增多，孔隙分布不均，力学性能较 1150 °C 有小幅下降。在 1150 °C 烧结温度制备出的多孔梯度合金(抗压强度 893 MPa、弹性模量 16.0 GPa)与文献报道^[26]的致密 Ti-13Nb-13Zr 合金(抗压强度约为 1100 MPa，弹性模量 66 GPa)相比，抗压强度相差不大，而弹性模量显著降低，与人骨弹性模量(2~20 GPa)更匹配，展现出出色的力学相容性。

图9为烧结温度为 1150 °C 下制备的表面多孔梯度合

金在模拟人工体液 Hank's 溶液中浸泡 14 d 后的矿化情况。从图中可以看出，表面多孔梯度合金中间基体仅有少量的沉积物，而表面多孔层孔洞几乎被沉积物全覆盖(图 9a)；对合金中间基体局部放大发现(图 9b)，中间基体表面棱角分明的沉积物(point A)与晶体物质类似，结合 EDS 能谱分析(表 2)，在裸露合金基体上的沉积物元素成分主要为 Na、Mg、Ca、Cl 等元素，推测表面物质为 NaCl、MgCl₂ 和 CaCl₂ 等氯盐类物质；图 9c、图 9d 是表面多隙局部放大形貌，可以看出，沉积物(point B)优先在孔洞内形核长大，随后将会蔓延至孔洞被填满，EDS 能谱分析(表 2)，该沉积物中主要有 Ca、P、O 等元素，且 Ca/P 等于 1.67，表明该沉积物为类骨磷灰石。这是因为多孔

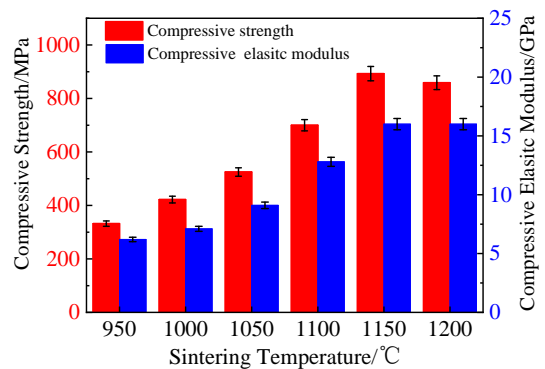


图 8 烧结温度对多孔梯度合金抗压强度和压缩弹性模量的影响
Fig.8 Effect of sintering temperature on compressive strength and elastic modulus of porous Ti-13Nb-13Zr gradient alloy

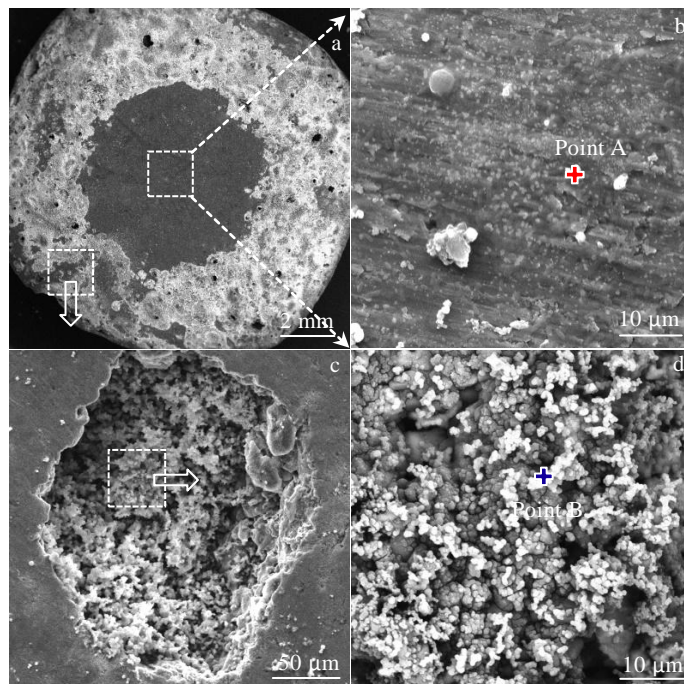


图 9 多孔梯度合金在 Hanks' 溶液中浸泡 14 d 后 SEM 照片

Fig.9 SEM images of surface porous Ti-13Nb-13Zr gradient alloy after soaking in Hank's solution for 14 d

表 2 图 9 中表面多孔梯度合金在 Hank's 溶液中浸泡后表面点 A 和点 B 的 EDS 分析结果

Table 2 EDS Analysis results of point A and point B of surface porous gradient alloy after soaking in Hank's solution in Fig.9 (at%)

Point	Ti	Nb	Zr	Ca	P	O	Na	Mg	Cl
A	55.77	4.69	3.75	2.55	-	-	12.34	4.65	16.25
B	4.34	-	-	18.13	10.86	56.66	4.93	-	5.08

结构大大增加了表面积,粗糙凹陷的孔隙为类骨磷灰石提供形核质点,从而磷灰石优先在孔洞沉积,同时复杂孔隙结构在一定程度上抑制了 Hank's 体液的扩散和流动,试样局部区域能够长时间保持过饱和离子浓度,为类骨磷灰石的形成降低形核功。这表明在 1150 °C 下制备的多孔梯度合金具有优异的促类骨磷灰石形成能力与体外矿化性能,赋予了表面多孔合金一定的生物活性。

综上所述,在烧结温度为 1150 °C 下制备出的表面多孔 Ti-13Nb-13Zr 梯度合金不仅具备稳定冶金结合的界面,适宜的孔隙参数,出色的力学相容性(在不明显降低合金强度的同时,显著降低其弹性模量),还具有优异的促类骨磷灰石形成能力,在临床医学应用上具有潜在的价值。

3 结 论

1) 利用 SPS 技术制备出 Ti-13Nb-13Zr 表面多孔梯度合金。随着烧结温度的增加,梯度合金中 α -Ti 相减少, β -Ti 相逐渐增加,基体组织由不连续的过饱和和固溶组织转变为连续组织且分布均匀,晶粒得到细化,中间基体与多孔层界面呈连续过渡且形成良好的冶金结合。

2) 烧结温度的升高,表面多孔层孔隙率从 40.5% 减小至 29.4%,平均孔径从 379.6 μm 减小至 293.7 μm ;孔隙内颗粒之间结合强度得到加强的同时孔壁逐渐圆滑。

3) 梯度合金抗压强度值随烧结温度升高呈先增大后减小趋势,从 332 MPa 增加到 893 MPa 后下降至 859 MPa,而弹性模量值变化不大,从 6.2 GPa 增加至 16 GPa,与人骨弹性模量(2~20 GPa)十分接近,具有良好的力学相容性。

4) 烧结温度为 1150 °C 时,不仅具有良好的力学性能(抗压强度 893 MPa,弹性模量 16 GPa),而且具有适宜的孔隙参数(孔隙率 34.7%,平均孔径 340.9 μm)及优异的类骨磷灰石形成能力与体外矿化性能。

参考文献 References

[1] Khan M A, Williams R L, Williams D F. *Biomaterials*[J], 1999, 20(7): 631
 [2] Zhou Libo, Yuan Tiechui, Li Ruidi et al. *Powder Technology*[J], 2019, 342: 11

[3] Campos-Quirós Alex ánder, Cubero-Sesín Jorge M, Edalati Kaveh et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 795: 139 972
 [4] Lederer S, Lutz P, Fürbeth W. *Surface and Coatings Technology* [J], 2018, 335: 62
 [5] Li Jianzhong, Zhang Yifei, Zhao Yue. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 724: 33
 [6] Fu Yanyan(付艳艳), Zhou Lian(周 廉), Yu Zhentao(于振涛) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2004, 28(1): 39
 [7] Wang Jingzhe(王静哲), Zhang Jiamin(张家敏), Yi Jianhong (易健宏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(1): 152
 [8] Kong Qingquan, Lai Xin, An Xuguang et al. *Materials Today Communications*[J], 2020, 23: 101 130
 [9] Hu Hongyan, Zhang Lei, He Zhengyuan et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 98: 279
 [10] Long Marc, Rack H J. *Biomaterials*[J], 1998, 19(18): 1621
 [11] Jiao Meiqi(焦美琪), He Yuanhuai(何远怀), Deng Xia(邓 霞) et al. *Fabrication and Properties of Composites*(复合材料学报)[J], 2019, 36(1): 139
 [12] Li Zhi(栗 智), Zhang Lei(张 磊), Meng Zengdong(孟增东) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 371
 [13] He Y H, Zhang Y Q, Zhang J et al. *Material Letters*[J], 2017, 209: 543
 [14] Zhang X, Hou H, Wei L et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 550: 297
 [15] Li Yuhua, Yang Chao, Zhao Haidong et al. *Materials*[J], 2014, 7(3): 1709
 [16] Dawid Jugowiec, Alicja Łukaszczyk. *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 324: 64
 [17] Sumner D R, Galante J O. *Clinical Orthopaedics and Related Research*[J], 1992, 274: 202
 [18] Wang Qingfu(王庆福), Zhang Yanmin(张彦敏), Guo Xiuhua (国秀花) et al. *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2014, 42(3): 44
 [19] Sadeghi B, Cavaliere P. *Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals*[M]. Berlin: Springer, 2019

- [20] Han Cuiliu(韩翠柳), Shen Xuefeng(沈学峰), Wang Yan(王衍) *et al.* *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2019, 62(22): 43
- [21] Dudina D V, Bokhonov B, Olevsky E A. *Materials*[J], 2019, 12(3): 541
- [22] Li An(李安), Liu Shifeng(刘世锋), Wang Bojian(王伯健) *et al.* *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2017, 35(5): 378
- [23] Liu Chao(刘超), Yang Hailin(杨海林), Li Jing(李婧) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(3): 752
- [24] Julien Wegrzyn, Kenton R. *The Journal of Arthroplasty*[J], 2015, 30(6): 1008
- [25] Dorozhkin S V. *Acta biomaterialia*[J], 2010, 6(3): 715
- [26] Ke Zunyu, Yi Changbo, Zhang Lei *et al.* *Materials Letters*[J], 2019, 253: 335

Study on Fabrication and Properties of Surface Porous Ti-13Nb-13Zr Gradient Alloys

Liu Long¹, Zhang Yuqin^{1,2}, Meng Zengdong³, Jiang Yehua¹

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Engineering Technology Research Center of Titanium Products and Application of Yunnan Province, Chuxiong 651209, China)

(3. First People's Hospital of Yunnan Province, Kunming 650032, China)

Abstract: The intermediate dense and surface porous Ti-13Nb-13Zr gradient alloys were fabricated by spark plasma sintering (SPS). The effects of sintering temperature (950~1200 °C) on the microstructural evolution, interface bonding, surface porosity, mechanical properties and in vitro mineralization properties of gradient alloy were investigated. The results show that the α -Ti phase decreases and the β -Ti phase increases with the gradual increase of the sintering temperature in the gradient alloy, then the structure is gradually continuous and uniformly distributed, the grains are refined, and the interface between the intermediate matrix and the porous layer is continuously transitioned well formed with metallurgical bonding. The porosity of the surface porous layer decreases and the average pore diameter descends. The compressive strength value of the gradient alloy firstly increases and then decreases with the increase of the sintering temperature, while the compressive elastic modulus value slightly changes. Based on the above analysis, it shows that at the sintering temperature of 1150 °C, the fabricated surface porous gradient alloy not only has good mechanical properties (compressive strength 893 MPa, compressive elastic modulus 16 GPa), but also has suitable pore parameters (porosity 34.7%, average pore diameter 340.9 μm) and excellent bone-like apatite forming ability together with in vitro mineralization performance.

Key words: Ti-13Nb-13Zr gradient alloys; sintering temperatures; microstructure evolution; mechanical properties; apatite forming ability

Corresponding author: Zhang Yuqin, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: zhangyuqin@kust.edu.cn