

烧结温度对泡沫铌力学性能及微观组织的影响

节云峰, 阮建明, 邹俭鹏

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用新型泡沫浸渍法制备具有较高强度和良好生物相容性的泡沫铌。利用 SEM、XRD 和 CS600 碳硫测试仪分析泡沫铌的微观结构、形貌及相组成, 同时对多孔材料的孔隙结构和力学性能进行分析。结果表明: 制备的泡沫铌具有与人体松质骨相似的三维、连通孔隙结构, 其碳含量为 0.049%(质量分数); 泡沫铌的抗压强度随着烧结温度的升高先增加后降低, 而弹性模量随着烧结温度的升高而增大; 烧结温度为 1 750 °C 时, 其抗压强度为 36.69 MPa, 弹性模量为 0.815 GPa, 与人体松质骨的力学性能相匹配。

关键词: 泡沫铌; 浸渍; 烧结温度; 力学性能

中图分类号: TG 146.4

文献标志码: A

Effect of sintering temperature on mechanical properties and microstructure of Nb foams

JIE Yun-feng, RUAN Jian-ming, ZOU Jian-peng

(State Key laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Nb foams with high strength and excellent biocompatibility were prepared by a novel foam dipping. SEM, XRD and CS600 carbon and sulfur analyzer were used to characterize the microstructures, morphologies and phase constituents, respectively. And the mechanical properties and pore structures were also analyzed. The results show that the Nb foams have three-dimensional, connected pore structure, and the carbon content is 0.049% (mass fraction). The pure phase in the porous niobium-based materials was prepared by solid phase sintering, which is similar to the structure of cancellous bone. With sintering temperature increasing, the compressive strength increases and then reduces, while the elastic modulus increases with the sintering temperature increasing. When the sintering temperature is 1 750 °C, the compressive strength of Nb foams is 36.69 MPa and the elastic modulus is 0.815 GPa, which coincides with the mechanical properties of the cancellous bone.

Key words: Nb foams; dipping; sintering temperature; mechanical properties

多孔泡沫金属简称泡沫金属, 是一种结构功能一体化的重要材料^[1], 具有低密度、高孔隙度、闭孔或开孔的结构特征, 吸能减震、消音降噪、透气透水以及加工性能好、比强度和比刚度高等优良特性, 广泛应用于交通运输、航空航天、生物移植等领域^[2]。金属铌由于具有良好的抗冲击性、耐腐蚀性和生物相容性而广泛应用于人体骨组织的替代^[3], 然而, 由于其

强度、弹性模量和密度等的不匹配, 使得载荷不能由种植体很好地传递到相邻骨组织, 出现应力屏蔽现象, 造成植入体周围出现骨应力吸收, 最终导致植入体松动或断裂^[4], 从而限制了金属铌的应用。泡沫铌由于孔隙的存在而大大降低金属的强度、弹性模量以及密度, 具有均匀分布的连通孔隙以及相适应的力学性能^[5-6], 是一种比较理想的生物用材料。本文作者采用

浆料泡沫浸渍方法制备泡沫铌, 探讨烧结温度对材料力学性能及微观组织的影响。

1 实验

试验采用的铌粉(型号为 FXNb-1)由株洲硬质合金厂生产, 其主要化学成分如表1所列。图1所示为金属粉末颗粒 SEM 像。由图1可看出, 粉末粒径在 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以内, 颗粒分布不均匀。聚氨酯泡沫由东莞展宇海绵厂生产, 密度为 25 mg/cm^3 , 孔隙直径 $0.6\sim 1\text{ mm}$, 厚度 10 mm 。聚乙烯醇 $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_n$, 平均相对分子质量为 $127\,745$, 纯度 97.0% 。

表1 铌粉的主要成分

Table 1 Major components of Nb powder (mass fraction, %)

Nb	Ta	O	N	C	Fe
99.496 5	0.050 0	0.360 0	0.040 0	0.044 0	0.006 5

将一定量的聚乙烯醇加入蒸馏水中加热至其溶解, 冷却后, 取一定量的溶液加入铌粉中, 充分搅拌均匀使之成为浆状。把泡沫放入其中进行浸渍, 浸渍完全后放入 $70\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 $2\sim 4\text{ h}$, 制得生坯。以氩气(纯度为 99.99%)作为保护气氛在 $700\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 进行脱脂处理, 保温时间 $2\sim 3\text{ h}$, 再将脱脂后的坯体置于真空烧结炉中在以下条件下进行烧结, 烧结温度分别为: $1\,650$ 、 $1\,700$ 、 $1\,750$ 和 $1\,800\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间为 2 h 。

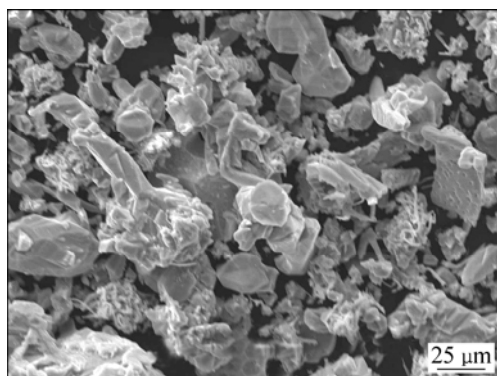


图1 铌粉的 SEM 像

Fig.1 SEM image of Nb powders

用 X 射线衍射仪(XRD, RIGAKU-3014)和扫描电镜(SEM, JSM-6360LV)分析泡沫铌的微观结构及表面形貌; 用微机控制电子万能试验机(CTM4000)测定泡沫铌的抗压强度和弹性模量。

2 结果与分析

2.1 物相分析

在不同烧结温度下烧结后样品的 XRD 谱如图2所示。从图2可知, 样品在 2θ 值为 39.18° 、 55.66° 、 70.18° 和 82.48° 处附近有 4 个尖锐的衍射峰, 分别对应于立方晶系铌(PDF 卡 16-0001)的(110)、(200)、(211)、(220)晶面, 且各个衍射峰的强度与立方晶系铌的 XRD 谱相符, 说明制备的泡沫铌中没有杂相。使用 CS600 碳硫含量测定仪测定碳含量为 0.049% , 与铌粉中碳的含量(0.0440%)相当。表明在制备过程中使用的聚氨酯泡沫骨架在烧结的过程中已经分解烧出, 没有残留, 有利于保证泡沫铌的生物相容性。

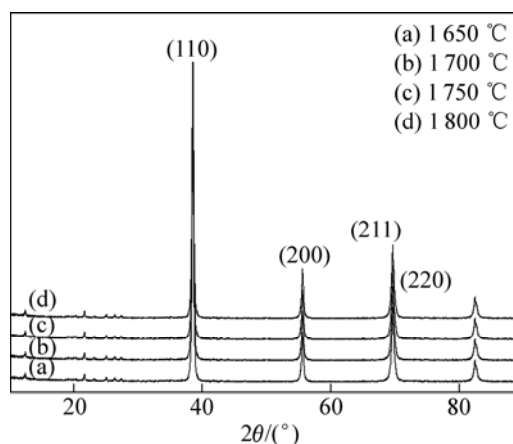


图2 在不同温度下烧结后泡沫铌的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of Nb foams sintered at different temperatures

2.2 孔隙率及形貌

采用液体浸渍法测得泡沫铌的密度为 2.45 g/cm^3 , 整体相互连接的孔隙率是 71.4% 。图3(a)所示为泡沫铌的 SEM 像。由图3(a)可知, 泡沫铌的孔隙尺寸在 $400\sim 600\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 材料表面凹凸不平, 粗糙。图3(b)所示为松质骨的 SEM 像^[7]。由图3(b)可知, 松质骨是由大量针状或片状骨小梁相互连接而成的多孔网架结构, 具有非均匀性和各向异性, 两者结构相似^[7]。

泡沫铌具有与人体骨最接近的多孔状结构的意义如下^[8]: 一方面, 为骨组织生长成骨过程提供几何空间, 即具有骨传导作用, 具有将各种成骨因子吸引至材料部位, 促进成骨过程, 即骨诱导作用; 另一方面, 金属铌的力学性能可以通过孔隙度进行调整, 达到与被替换组织相匹配的目的, 能够减弱或消除应力屏蔽

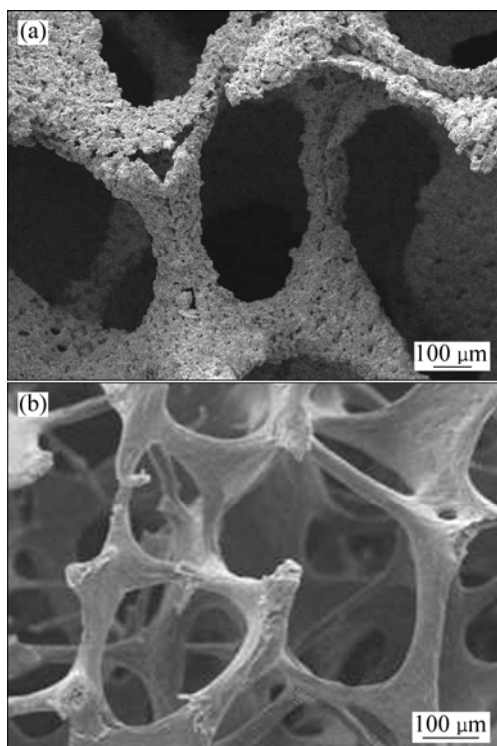


图3 泡沫铌及松质骨^[7]的 SEM 像

Fig.3 SEM image of Nb foam (a) and Cancellous bone (b)^[7]

效应,避免植入体周围的组织坏死而造成植入失败。

研究表明^[9-10]:成骨细胞较易于附着、沉积在粗糙表面上,因而泡沫铌孔隙内部粗糙的表面形貌可以促进成骨细胞的附着和细胞成骨功能的发挥。其原因可以解释为以下两点:首先,高低不平的粗糙表面在增大骨细胞附着表面积的同时,也增大了材料的表面能,有利于骨组织上的大分子物质的吸附、细胞的附着;其次,多孔海绵状的粗糙面与细胞和大分子具有相似的弯曲率有利于细胞的紧密贴合,产生物理化学结合。

2.3 力学性能

力学性能是评价骨科生物材料的重要标志^[11],理想的骨科生物材料既具有良好的引导成骨功能,又能承受一定的载荷。泡沫金属的力学性能与致密金属相比主要取决于孔隙度、孔隙形状、孔径及孔径分布等^[12]。

图4所示为不同烧结温度下烧结样品经过压缩试验得到抗压强度、弹性模量(依靠应力—应变曲线获得)与烧结温度的关系。由图4可知,抗压强度随着烧结温度的升高先增加后降低,烧结温度为1750℃时,试样的抗压强度最大(36.69 MPa),烧结温度为1650℃时,试样的抗压强度最小(17.46 MPa)。而弹性模量

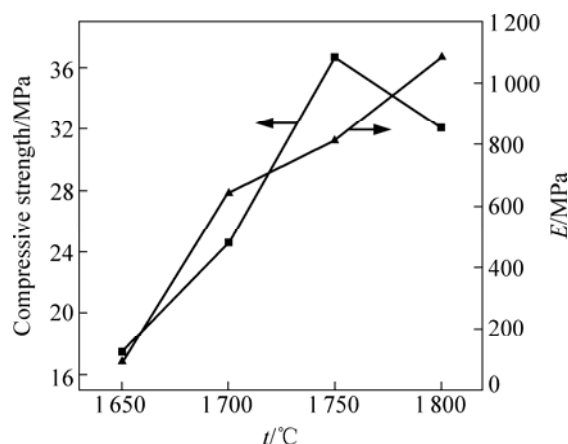


图4 试样的抗压性能与烧结温度的关系

Fig.4 Relationships among compression properties and sintering temperature for samples

随着烧结温度的升高而增加,烧结温度为1650℃时,试样的弹性模量最小(96.3 MPa),烧结温度为1800℃时,试样弹性模量较大(1086 MPa)。烧结温度为1750℃时,试样的力学性能与人体松质骨的力学性能^[13](抗压强度为30~60 MPa,弹性模量为0.4~1.5 GPa)相匹配。因此,烧结温度为1750℃时,得到泡沫铌适合作为人体松质骨的替代材料。

图5所示为不同烧结温度下样品的压缩应力—应变曲线。从图5中可以看到,泡沫铌的压缩曲线符合多孔金属材料压缩曲线,多孔金属材料轴向压缩应变曲线基本上分为3个阶段^[14-15]:弹性变形阶段、塑性平台阶段和破坏阶段。不同烧结温度时,1650℃和1800℃两个温度点的曲线符合脆性材料的压缩变形曲线;而1700℃和1750℃两个温度点的曲线符合塑

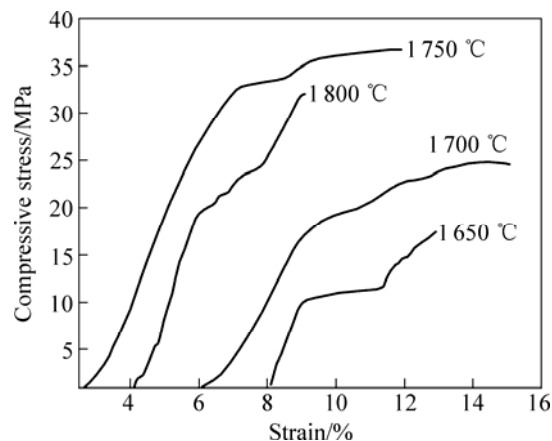


图5 不同烧结温度下泡沫铌的压缩应力—应变曲线

Fig.5 Compressive stress—strain curves of Nb foams at different sintering temperatures

性材料的压缩变形曲线^[16]。多孔材料的应变率在烧结温度为 1 700 °C 和 1 750 °C 时较大, 其中 1 750 °C 时, 应变率最大为 11.9%, 并且弹性变形后, 有一个较长的应力平台。这种材料作为人体植入材料能够对外来冲击力起到缓冲的作用, 避免外来冲击力对植入体带来的破坏, 保证植入的成功。

2.4 微观形貌分析

图 6 所示为不同烧结温度样品的 SEM 像。由图 6 可知, 随着烧结温度的升高, 颗粒与颗粒之间的烧结颈越来越明显。样品在 1 650 °C 烧结时, 此时铌金属颗粒呈棱角状(见图 6(a)), 由于温度低粉末颗粒之间出现少量的烧结颈, 颗粒与颗粒大部分依靠机械力的堆积在一起材料表现出很强的脆性; 样品在 1 700 °C 烧结时, 此时金属颗粒表面出现圆滑化(见图 6(b)), 颗

粒与颗粒之间由于烧结颈的出现造成单个颗粒的形状模糊, 但是由于烧结温度较低, 烧结不够充分所得到的烧结颈依然不够多。这些都使金属颗粒之间界面的结合强度远低于铌颗粒自身的断裂强度, 当合金受到压应力时, 裂纹由结合力较弱的界面出现并沿着晶粒界面发生断裂, 表现出很低的力学性能。

金属铌在 1 750 和 1 800 °C 这两个温度点出现了明显烧结现象(见图 6(c)和(d)), 粉末颗粒表面圆滑化并且颗粒之间出现明显的烧结颈, 单个颗粒的形状消失粉末颗粒内发生结晶。这些都使金属颗粒之间界面的结合强度较高, 当合金受到压应力时, 裂纹首先出现在颗粒之间的烧结颈上, 具有较高的力学性能^[17]。

图 7 所示为 1 750 和 1 800 °C 两个烧结温度点泡沫铌烧结颈的 SEM 像。由图 7 可以看出, 两个烧结温度点的烧结颈明显且较大, 因此两者的力学性能较

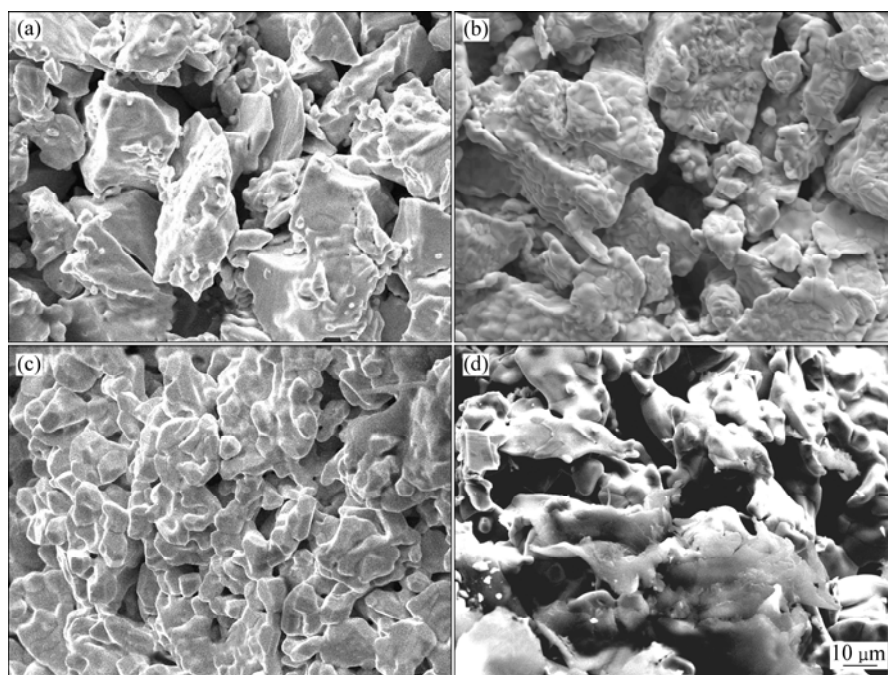


图 6 不同烧结温度泡沫铌的 SEM 像

Fig.6 SEM images of Nb foams at different sintering temperatures: (a) 1 650 °C; (b) 1 700 °C; (c) 1 750 °C; (d) 1 800 °C

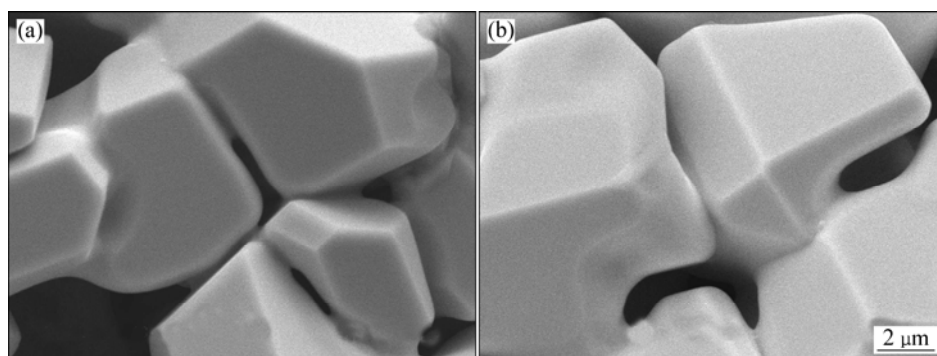


图 7 泡沫铌不同烧结温度烧结颈的 SEM 像

Fig.7 SEM images of sintering neck of Nb foams at different sintering temperatures: (a) 1 750 °C; (b) 1 800 °C

好。但是由图 7 可以看出, 烧结温度为 1 800 °C 时, 钕粉颗粒出现粗化, 结合图 5 所示的应力—应变曲线可知, 烧结温度为 1 800 °C 时, 材料的抗压强度较低且为脆性断裂; 而烧结温度为 1 750 °C 时, 晶粒较小且烧结完全, 结合图 5 所示的应力—应变曲线可知, 烧结温度为 1 750 °C 时, 材料的抗压强度较高且为韧性断裂。因此, 泡沫钕在烧结温度为 1 750 °C 时, 表现为综合力学性能较好。

3 结论

1) 浸渍法制备出的泡沫钕具有与人体松质骨相似的三维、连通孔隙结构, 有利于骨组织的长入以实现良好的生物固定。

2) 烧结温度对泡沫钕的力学性能具有很大的影响, 随着烧结温度的升高, 抗压强度先增加后降低, 而弹性模量则一直增加, 烧结颈逐渐变大。烧结温度为 1 750 °C 时, 抗压强度为 36.69 MPa, 弹性模量为 815 MPa, 与人体松质骨的力学性能相似。

REFERENCES

- [1] 刘培生. 泡沫金属在单双向拉压载荷作用下的表征分析[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(11): 2062–2067.
LIU Pei-sheng. Analysis of porous open-cell metal foams under uniaxial and biaxial loadings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(11): 2062–2067.
- [2] 刘培生. 多孔材料引论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004: 89–95.
LIU Pei-sheng. Introduction to porous materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2004: 89–95.
- [3] RAO Yu-xiang, KANG Jun-jie, TRUDEAU M, ANTONELLI D M. Investigation of the catalytic activities of sulfated mesoporous Ti, Nb and Ta oxides in 1-hexene isomerization[J]. Journal of Catalysis, 2009, 266: 1–8.
- [4] 阮建明, 邹俭鹏, 黄伯云. 生物材料学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 107–115.
RUAN Jian-ming, ZOU Jian-peng, HUANG Bai-yun. Biological materials[M]. Beijing: Science Press, 2004: 107–115.
- [5] 邱克强, 赵宇航, 任英磊, 张式程. Zr 基非晶合金多孔材料的制备与性能[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(5): 900–903.
QIU Ke-qiang, ZHAO Yu-hang, REN Ying-lei, ZHANG Shi-cheng. Fabrication and mechanical properties of porous Zr-based bulk metallic glass[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(5): 900–903.
- [6] QUEHEILLALT D T, KATSUMURA Y. Synthesis of stochastic open cell Ni-based foams[J]. Scripta Materialia, 2004, 50: 313–317.
- [7] KAPLAN R B, HILLS B. Open cell Tantalum structures for cancellous bone implants and cell and tissue receptors: US 5282861[P]. 1994–02–01.
- [8] CHOU L, PIRTH J I, UITTO V J. Substratum surface topography alters cell shape and regulates fibronectin mRNA stability, secretion and assembly in human fibronectin[J]. Journal of Cell Science, 1995, 108: 1563.
- [9] FOX P, POGSON S. Interface interactions between porous titanium/tantalum coatings, produced by selective laser melting(SLM) on a cobalt-chromium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 50001–5007.
- [10] BRANMARK P I, GERORGE A Z, ALBREKTSSON T. Tissue-integrated protheses osseointegration in clinical dentistry[M]. Quintessence Pub Co., Inc., 1985: 99–116.
- [11] REZWANA K, CHEN Q Z, SLAKERA J J. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffold for bone tissue engineering[J]. Biomaterials, 2006, 18(2): 3413–3431.
- [12] 奚正平, 汤慧萍. 烧结金属多孔材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 52–55.
XI Zheng-ping, TANG Hui-ping. Sintering porous metal materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 52–55.
- [13] XIONG Y J, LI Y C, WANG X J, HODGSON P D, WEN C E. Titanium-nickel shape memory alloy foams for bone tissue engineering[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2008, 1: 269–273.
- [14] MORONI A, CAJA V L, EGGER E L. Histomorphometry of hydroxyapatite coated and uncoated porous titanium bone implants[J]. Biomaterials, 1994, 15: 926–930.
- [15] SBERVEGLIERI G, COMINI E, FAGLIA G. Titanium dioxide thin films prepared for alcohol micro sensor applications[J]. Sensors and Actuators B, 2000, 66: 139–141.
- [16] 陈融生, 王元发. 材料物理性能检验[M]. 北京: 中国计量出版社, 2005: 53–59.
CHEN Rong-sheng, WANG Yuan-fa. Physical properties of materials[M]. Beijing: China Metrology Press, 2005: 53–59.
- [17] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 287–296.
HUANG Pei-yun. Powder metallurgic theory[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 287–296.

(编辑 龙怀中)