



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108380891 B

(45)授权公告日 2020.02.07

(21)申请号 201810237818.3

(22)申请日 2018.03.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108380891 A

(43)申请公布日 2018.08.10

(73)专利权人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253号

(72)发明人 张玉勤 郭谦 何远怀 蒋业华
周荣

(51)Int.Cl.

B22F 7/02(2006.01)

B22F 3/11(2006.01)

审查员 高港

权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种钛基生物医用梯度复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开一种钛基生物医用梯度复合材料的制备方法,属于生物医用材料制备技术领域。本发明所述方法主要工艺步骤为:将Ti-NH₄HCO₃混合粉末和TiNbZr合金混合粉末分别填入带有环形隔板的套筒的外层和内层,取出隔板后压制成型,退掉套筒后得到芯部和外层材料不同的圆柱体生坯;经SPS烧结后造孔剂挥发,待块体冷却将其从模具中取出,得到具有两层分级结构(芯部为致密TiNbZr合金、表面为多孔钛)的TiNbZr/多孔Ti梯度复合材料。本发明所述方法制备的复合材料不仅具有很好的生物相容性和适合与骨骼匹配的低弹性模量,还具有优良的抗压性能,可作为人造骨组织修复或替换材料;具有制备流程短、工艺简单环保的特点。

1. 一种钛基生物医用梯度复合材料的制备方法,具体包括以下步骤:

(1) 将粒度小于 $150\mu\text{m}$ 的Ti、Nb、Zr粉末按照质量百分比为Nb:10~20%、Zr:10~20%、余量Ti进行称取,球磨混匀、烘干后得到TiNbZr混合粉末;

(2) 将粒度小于 $150\mu\text{m}$ 的Ti粉末和粒度为 $100\sim 500\mu\text{m}$ 的 NH_4HCO_3 粉末进行混粉得到Ti- NH_4HCO_3 混合粉末,在混合粉末Ti- NH_4HCO_3 中Ti粉末的质量百分比为70~95%、 NH_4HCO_3 粉末的质量百分比为5~30%;

(3) 将获得的Ti- NH_4HCO_3 混合粉末和TiNbZr合金混合粉末分别填入带有环形隔板的套筒的外层和内层,取出隔板后使用压力试验机在30~80MPa的单向压力下将其整体压制成型,退掉套筒后得到芯部和外层材料不同的圆柱体生坯;

(4) 将步骤(3)中所得生坯装入石墨模具中,然后置于放电等离子烧结炉中进行烧结,烧结过程中持续抽真空使得 NH_4HCO_3 完全分解挥发,待块体冷却将其从模具中取出,得到具有两层分级结构的TiNbZr/多孔Ti梯度复合材料。

2. 根据权利要求1所述钛基生物医用梯度复合材料的制备方法,其特征在于:球磨过程为:使用行星式球磨机以200~600r/min速度和1~5:1的球料比在无水乙醇中球磨2~10h。

3. 根据权利要求1所述钛基生物医用梯度复合材料的制备方法,其特征在于:所述Ti粉末和Nb粉末的纯度 $\geq 99.5\%$,Zr粉末的纯度 $\geq 99.95\%$, NH_4HCO_3 粉末的纯度 $\geq 99.7\%$ 。

4. 根据权利要求1所述钛基生物医用梯度复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)中放电等离子烧结过程为,将系统真空抽至10Pa以下后进行烧结,升温时先以 $80\sim 120^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 800°C ,再以 $40\sim 60^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至烧结温度,保温4~6min;冷却时,先以 $40\sim 100^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却至 800°C 以下,再随炉冷却至室温。

一种钛基生物医用梯度复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钛基生物医用梯度复合材料的制备方法,属于生物医用材料制备技术领域。

背景技术

[0002] 在目前临床应用的人造生物医用金属材料中,纯钛(CP-Ti)和TC4(Ti-6Al-4V)合金是首选的人工、脊柱矫形内固定系统、牙种植体等硬组织替代和修复材料。然而,由于这两种材料弹性模量(110GPa)远高于人体自然骨的弹性模量(2~30GPa),容易产生“应力-屏蔽”现象,造成植入物松动或是松脱现象,从而最后导致植入失败;另外,由于TC4合金中含有对人体有害的Al、V等元素,在临床应用上不可避免的在人体内引起细胞毒性反应和神经与生理紊乱。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种钛基生物医用梯度复合材料的制备方法,该方法制备得到的复合材料弹性模量低、强韧性高、生物相容性好,具体包括以下步骤:

[0004] (1)将粒度小于150 μm 的Ti、Nb、Zr粉末按照质量百分比为Nb:10~20%、Zr:10~20%、余量Ti进行称取,球磨混匀、烘干后得到TiNbZr混合粉末;

[0005] (2)将粒度小于150 μm 的Ti粉末和粒度为100~500 μm 的 NH_4HCO_3 粉末进行混粉得到Ti- NH_4HCO_3 混合粉末,在混合粉末Ti- NH_4HCO_3 中Ti粉末的质量百分比为70~95%、 NH_4HCO_3 粉末的质量百分比为5~30%;

[0006] (3)将获得的Ti- NH_4HCO_3 混合粉末和TiNbZr合金混合粉末分别填入带有环形隔板的套筒的外层和内层,取出隔板后使用压力试验机在30~80MPa的单向压力下将其整体压制成型,退掉套筒后得到芯部和外层材料不同的圆柱体生坯;

[0007] (4)将步骤(3)中所得生坯装入石墨模具中,然后置于放电等离子烧结炉中进行烧结,烧结过程中持续抽真空使得 NH_4HCO_3 完全分解挥发,待块体冷却将其从模具中取出,得到具有两层分级结构的TiNbZr/多孔Ti梯度复合材料。

[0008] 本发明所述球磨过程为:使用行星式球磨机以200~600r/min速度和1:1~5:1的球料比在无水乙醇中球磨2~10h。

[0009] 本发明所述Ti粉末和Nb粉末的纯度 $\geq 99.5\%$,Zr粉末的纯度 $\geq 99.95\%$, NH_4HCO_3 粉末的纯度 $\geq 99.7\%$ 。

[0010] 本发明步骤(4)中放电等离子烧结过程为,将系统真空抽至10Pa以下后进行烧结,升温时先以80~120 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至800 $^{\circ}\text{C}$,再以40~60 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至烧结温度,保温4~6min;冷却时,先以40~100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却至800 $^{\circ}\text{C}$ 以下,再随炉冷却至室温。

[0011] 本发明的有益效果:

[0012] (1)本发明将具有良好力学性能和生物相容性的生物医用TiNbZr合金与低弹性模量的多孔Ti相结合,使梯度合金不仅具有良好的表面孔隙特征(孔隙率5~35.8%、平均孔径

23~423 μm),同时还具有低弹性模量(8~25GPa)、耐腐蚀性良好、强韧性较高和生物相容性较好等优点;作为人造体内植入材料具有良好的应用前景。

[0013] (2)本发明所述复合材料为多孔结构,多孔结构不仅能有效降低材料的弹性模量,还能为细胞提供生长空间,增强植入件与人体的结合强度。

[0014] (3)本发明使用SPS技术能实现梯度合金的一次成型,具有烧结温度低、升降温速度快(100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上)、烧结时间短、可以产生温度梯度等优点,可以快捷高效的将不同材料烧结在一起,以致密的TiNbZr合金作为芯部材料,多孔结构的纯钛作为外层,而且两层结构之间具有良好的界面结合。

附图说明

[0015] 图1为实施例1中不同烧结温度下梯度复合材料芯部TiNbZr合金的XRD图谱;

[0016] 图2为实施例1中不同烧结温度下梯度复合材料芯部TiNbZr合金的SEM图;

[0017] 图3 为实施例2中不同造孔剂含量下梯度复合材料孔层与内层结合处的SEM图;

[0018] 图4 为实施例3中各原料的SEM图。

具体实施方式

[0019] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细说明,但本发明的保护范围并不限于所述内容。

[0020] 实施例1~3中所用实验用原料为Nb粉(纯度99.95%)、Zr粉(纯度99.95%)、Ti粉(纯度99.5%)及 NH_4HCO_3 造孔剂(纯度99.7%)。

[0021] 实施例1

[0022] 一种钛基生物医用梯度复合材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0023] (1)将粒度为75 μm 的Ti、Nb、Zr粉末按照质量百分比Nb:15%、Zr:15%、Ti:70%的比例进行称取,并以球料比5:1和200r/min的速度球磨混粉5h,得到如图1所示的TiNbZr混合粉末。

[0024] (2)将粒度为150 μm 的Ti粉末和粒度为500 μm 的 NH_4HCO_3 粉末进行混粉得到Ti- NH_4HCO_3 混合粉末,在混合粉末Ti- NH_4HCO_3 中Ti粉末的质量百分比为70%、 NH_4HCO_3 粉末的质量百分比为30%。

[0025] (3)将获得的Ti- NH_4HCO_3 混合粉末和TiNbZr合金混合粉末分别填入带有环形隔板的套筒的外层和内层,取出隔板后使用压力试验机在80MPa的单向压力下将其整体压制成型,退掉套筒后得到芯部和外层材料不同的圆柱体生坯。

[0026] (4)将步骤(3)中所得生坯装入石墨模具中,然后置于放电等离子烧结炉中,将系统真空抽至9Pa后进行烧结,升温时先以80 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至800 $^{\circ}\text{C}$,再以40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至烧结温度,并将不同试样分别在目标温度950 $^{\circ}\text{C}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$ 、1050 $^{\circ}\text{C}$ 、1100 $^{\circ}\text{C}$ 、1150 $^{\circ}\text{C}$ 下保温5min,以80 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却至800 $^{\circ}\text{C}$ 以下,再随炉冷却至室温,退模即得到TiNbZr/多孔Ti梯度复合材料,烧结过程中持续抽真空使得 NH_4HCO_3 完全分解挥发,不同烧结温度下材料的力学性能如表1。

[0027] 表1 不同烧结温度下材料的力学性能

样品	弹性模量/GPa	抗压强度/MPa
TiNbZr/多孔 Ti, 950℃	22.4	951.2
TiNbZr/多孔 Ti, 1000℃	19.3	946.2
TiNbZr/多孔 Ti, 1050℃	15.6	940.1
TiNbZr/多孔 Ti, 1100℃	13.4	938.5
TiNbZr/多孔 Ti, 1150℃	12.8	920.8

[0028] 从表1中可以看出,本实施例制备的梯度材料的抗压强度满足人体骨组织的强度要求,且梯度材料的弹性模量与人骨相匹配;图1为950℃、1000℃、1050℃、1100℃、1150℃五种不同烧结温度下的芯部TiNbZr合金的XRD衍射图谱。Nb、Zr元素由于和 β -Ti具有相同的晶体结构,均为体心立方结构,所以Nb、Zr可以和 β -Ti无限固溶,从图1中也可以看出Nb、Zr的衍射峰与 β -Ti的衍射峰是相互重合的,合金组织大部分均是由 β -Ti组成,含有少量残留 α -Ti和未固溶的Nb、Zr,从XRD衍射图谱上并未发现其它金属间化合物。

[0030] 从图2不同烧结温度下梯度复合材料芯部TiNbZr合金的SEM图片,图中(a)对应950℃、(b)对应1000℃、(c)对应1050℃、(d)对应1100℃、(e)对应1150℃,从图可以看出,当烧结温度为950℃时,合金中除了TiNbZr固溶体形成的混合组织以外,还存在部分的未熔化的Nb、Zr金属颗粒(图中光亮部分),而随着温度的升高,未熔化的Nb、Zr金属颗粒越来越少,已经大部分Nb、Zr固溶进Ti基体中, α -Ti的量在逐渐减少,而 β -Ti的量在逐渐增多,也就是合金中的 α -Ti相在逐渐的向 β -Ti相转变,原因主要是提高烧结温度加快了Ti、Nb、Zr三种元素原子相互之间的扩散,更多的Nb、Zr原子固溶进 α -Ti中,形成了 β -Ti。从上图中可以看到在1150℃,合金中光亮的部分已经很少了,说明此时合金中未熔化的Nb、Zr金属颗粒已经很少,大部分都已经熔化了,有利于 β -Ti的形成, β -Ti相比 α -Ti来说 β -Ti比较软,所以随着温度的升高,材料的弹性模量变小;有利于植入件与人体的匹配。

[0031] 实施例2

[0032] 一种钛基生物医用梯度复合材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0033] (1)将粒度为23 μ m的Ti、Nb、Zr粉末按照质量百分比Nb:10%、Zr:20%、Ti:70%的比例进行称取,并以球料比3:1和400r/min的速度球磨混粉2h,得到TiNbZr混合粉末。

[0034] (2)将粒度为23 μ m的Ti粉末和粒度为300 μ m的 NH_4HCO_3 粉末进行混粉得到Ti- NH_4HCO_3 混合粉末,在混合粉末Ti- NH_4HCO_3 中 NH_4HCO_3 粉末的质量百分比为5wt.%、15wt.%和30wt.%。

[0035] (3)然后依次将获得的TiNbZr混合粉末和Ti- NH_4HCO_3 混合粉末填入模具套筒的内层和外层,在压力试验机上以50MPa的压力整体压制成型;最后将压制成型的生坯装入石墨模具中,,在放电等离子烧结设备上进行烧结成形;将系统真空抽至9Pa后进行烧结,烧结工艺为:以120℃/min升温速率加热至800℃,再以60℃/min加热至1100℃,并在1100℃下保温4min,然后以100℃/min的速度冷却至800℃以下,再随炉冷却至室温,退模即得到TiNbZr/多孔Ti梯度复合材料。

[0036] 外层所含造孔剂为5wt.%、15wt.%和30wt.%的梯度复合材料的抗压强度分别为

965.3MPa、953.7MPa、925.4MPa,弹性模量分别为23.4GPa、19.3GPa、17.4GPa。

[0037] 从图3不同造孔剂含量下梯度复合材料孔层与内层结合处的SEM图片,造孔剂含量图a为5wt.%、图b为15wt.%和图c为30wt.%,观测到内外层的组织区别明显,结合处没有裂纹或是其他缺陷出现,从多孔层到内层合金层的界面过平滑,形成稳定的冶金结合。从孔隙中还可以看到有部分大孔已经吞并了他周围的小孔,或者相互之间形成联通的孔,独特的孔隙结构和特征容易让新生骨长入材料表面孔隙内,使植入体与骨组织结合在一起,通过调整造孔剂的含量,可以有效控制孔隙率和降低材料的弹性模量,从而满足人体不同部位对植入件的要求。

[0038] 实施例3

[0039] 一种钛基生物医用梯度复合材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0040] (1)称量纯度分别为99.5%、99.95%和99.95%,粒度为70 μm 的Ti、Nb、Zr粉末,按质量百分比(wt%)70%:20%:10%配比;然后放入球磨罐中以600r/min进行球磨。球磨过程中,球磨介质为不锈钢球,球料比为1:1,用酒精密封后抽真空至20Pa,然后球磨10h,烘干所得金属混合粉末。

[0041] (2)将粒度为70 μm 的Ti粉末和粒度为100 μm 的 NH_4HCO_3 粉末进行混粉得到Ti- NH_4HCO_3 混合粉末,在混合粉末Ti- NH_4HCO_3 中Ti粉末的质量百分比为80%、 NH_4HCO_3 粉末的质量百分比为20%;分别将获得的Ti- NH_4HCO_3 混合粉末和TiNbZr合金混合粉末填入模具套筒的外层和内层,在30MPa的压力下将其整体压制成型,退掉套筒后得到芯部和外层材料不同的圆柱体生坯。

[0042] 各粉末的SEM图如图4所示,图a为球磨前的纯钛粉末SEM,b为球磨前铌粉末的SEM,c为球磨前锆粉末的SEM,d为球磨后的Ti-13Nb-13Zr粉末的SEM,e为造孔剂 NH_4HCO_3 的SEM,由图可以看出混合粉末在高速运动研磨球的撞击和摩擦作用下,金属颗粒之间发生冷焊,组分的加工硬化和断裂同时发生,冷焊与破碎不断重复,导致混合粉末细化,粒度分布变宽,有利于烧结体致密度的提高。

[0043] (3)块体生坯装入石墨模具中,然后置于放电等离子烧结炉中,将系统真空抽至8Pa后进行烧结,升温时先以100 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至800 $^\circ\text{C}$,再以50 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至烧结温度,在1050 $^\circ\text{C}$ 下保温6min,冷却时以70 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却至800 $^\circ\text{C}$ 后随炉快速冷却至室温,退模即得到芯部致密、外层多孔结构的TiNbZr/多孔Ti梯度复合材料,其抗压强度为1023.3MPa,弹性模量为16.8GPa,外层孔隙率为27.9%。

[0044] 采用放电等离子烧结工艺制备的TiNbZr/多孔Ti梯度复合材料不仅具有良好的界面结合、适宜的表面孔隙率与平均孔径,而且还具有优异的力学性能,作为人造内植生物材料显示了良好的应用前景。

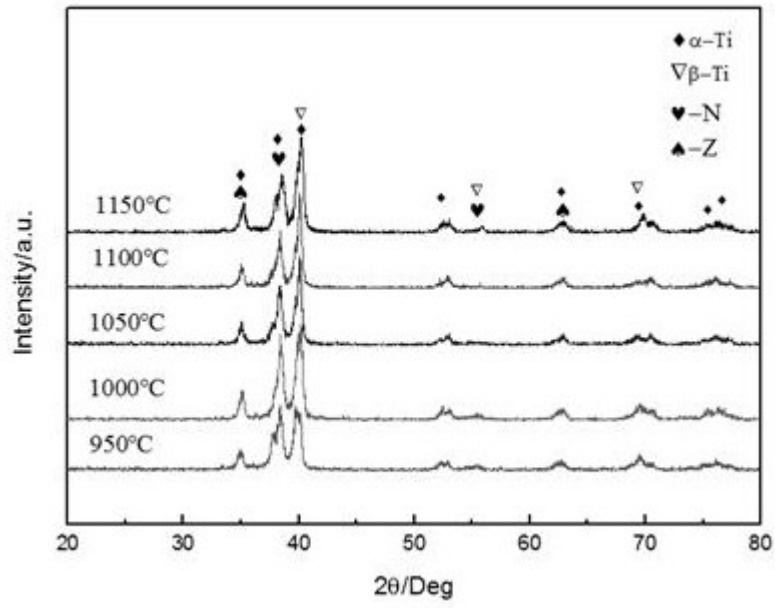


图 1

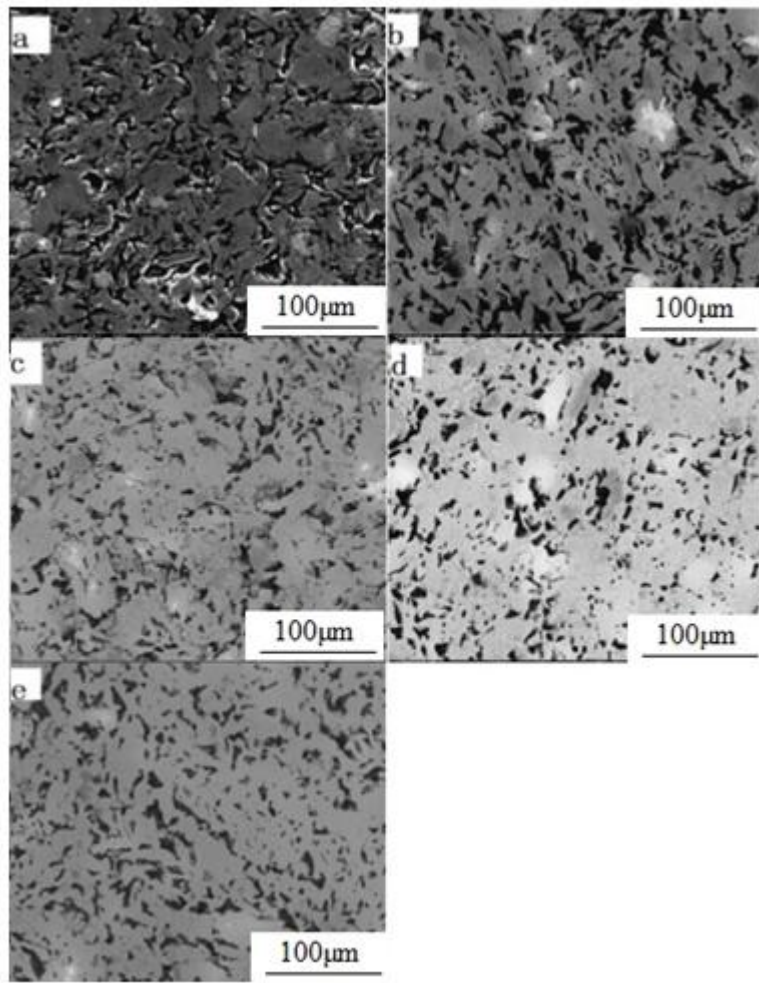


图 2

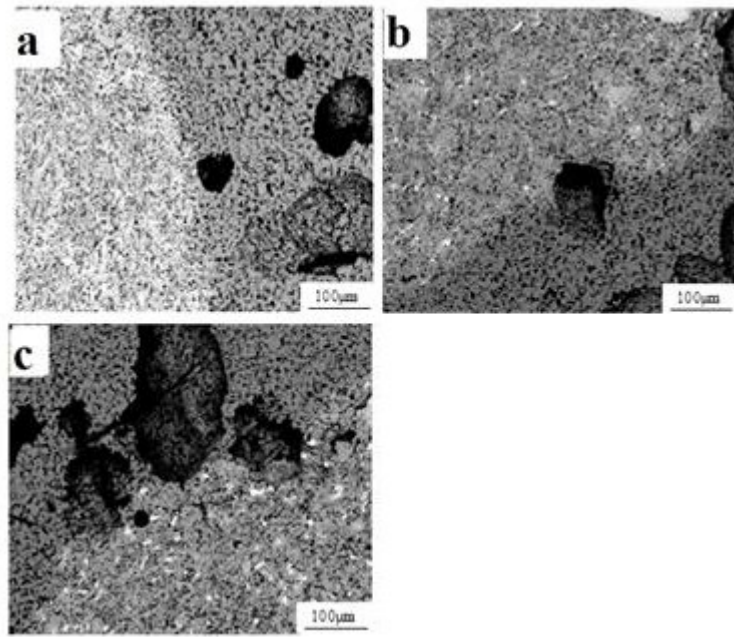


图 3

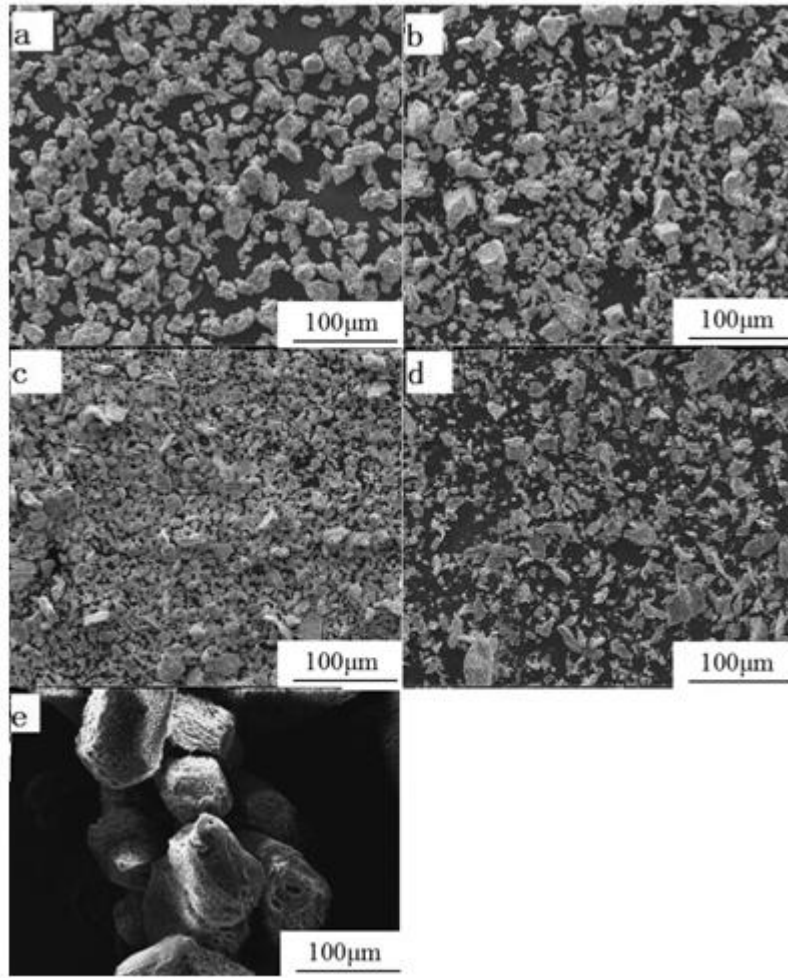


图 4