

# 激光选择熔化成形工艺参数对多孔钛结构的影响及成孔机理

张超<sup>1,2</sup> 陈长军<sup>2</sup> 王晓南<sup>3\*</sup> 张敏<sup>2</sup> 敬和民<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002  
<sup>2</sup> 苏州大学机电学院激光加工中心, 江苏 苏州 215021; <sup>3</sup> 苏州大学沙钢钢铁学院, 江苏 苏州 215021)

**摘要** 为丰富生物医用多孔钛的制备方法, 采用激光选择熔化成形技术制备了多孔钛, 着重研究了光斑直径/扫描间距( $D/d$ )值及粉末组成对多孔钛结构的影响、主孔及微孔的形成机理。结果表明: 实验粉末为 95% Ti+5% TiH<sub>2</sub> (95%, 5% 为质量分数)、 $D/d$  值为 1 时, 多孔钛孔隙由主孔和微孔构成, 微孔将部分主孔连通, 形成三维连通结构; 激光束选择性地作用于预置粉末, 预留的未被辐照区域形成主孔, 是否存在主孔由  $D/d$  值决定,  $D/d=2$  时不产生主孔,  $D/d=1$  时产生主孔; 激光作用下 TiH<sub>2</sub> 分解产生 H<sub>2</sub>, 在极快速凝固条件及“活塞效应”的协同作用下, 部分 H<sub>2</sub> 来不及从钛熔池中逸出而形成微孔, 微孔对样品的孔隙率影响不明显, 但微孔的存在明显提高了样品的开孔率。

**关键词** 激光技术; 激光选择熔化成形; 多孔钛; 孔结构

中图分类号 TG456.7 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201340.s103003

## Effect of Process Parameters on Porous Titanium Structure and Mechanism of Porous Formation in Selective Laser Melting

Zhang Chao<sup>1,2</sup> Chen Changjun<sup>2</sup> Wang Xiaonan<sup>3</sup> Zhang Min<sup>2</sup> Jing Hemin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science & Engineering, Anhui University of Technology,  
Ma'anshan, Anhui 243002, China

<sup>2</sup> School of Mechanical and Electrical Engineering, Laser Processing Research Center, Soochow University,  
Suzhou, Jiangsu 215021, China

<sup>3</sup> Shagang School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China

**Abstract** In order to enrich the preparation methods of biomedical porous Ti, a technology of selective laser melting is used to prepare porous Ti. The effect of spot diameter/scan space ( $D/d$ ) and powder on the structure of porous Ti and the formation mechanisms of big holes and small holes are investigated. The results demonstrate that when the experiment is 95% Ti+5% TiH<sub>2</sub> (95%, 5% are mass fractions) and  $D/d=1$ , porous titanium holes are comprised of big holes and small holes, small holes make part of the big holes connected, to be there-dimensional connectivity structure. Laser beam irradiates preset powder selectively, and the area without irradiated form big holes. Big holes are decided by  $D/d$ . Big holes are formed under  $D/d=1$ , while under  $D/d=2$ , are not. TiH<sub>2</sub> is decomposed and produces H<sub>2</sub> under the irradiation of laser beam, with the rapid solidification and “Piston Effect”, and some H<sub>2</sub> does not have enough time to overflow from weld pool and thus form small holes; the effect of small holes on porosity is not obvious, but the existence of small holes improve the open ratio of the sample dramatically.

**Key words** laser technique; selective laser melting formation; porous Ti; porous structure

**OCIS codes** 350.3390; 140.3390; 140.3590

收稿日期: 2013-07-20; 收到修改稿日期: 2013-09-01

基金项目: 苏州市科技基础研究计划项目(SYG201231)、国家自然科学基金(51305285)

作者简介: 张超(1988—), 男, 硕士研究生, 主要从事医用多孔金属材料组织性能控制方面的研究。

E-mail: zhangchao1198@yeah.net

导师简介: 陈长军(1976—), 男, 博士, 教授, 主要从事激光再制造及表面改性等方面的研究。

E-mail: chjchen2001@aliyun.com

\* 通信联系人。E-mail: wxn@suda.edu.cn

# 1 引言

多孔钛作为骨移植材料,具有良好的力学性能和耐腐蚀性,其多孔结构不仅使其弹性模量与自然骨的弹性模量相匹配,还有利于组织长入、营养运输,从而提高植入物的生物相容性,被认为是一种较理想的骨移植材料<sup>[1-3]</sup>。目前,用于制备多孔钛的方法主要包括粉末烧结法、纤维冶金法、浆料发泡法、自蔓延高温合成法和激光快速成形法。Oh等<sup>[1,4]</sup>以粉末烧结法制备多孔钛,该方法制备工艺简单、成本低,但是制备的产品孔隙尺寸较小、力学性能较差;Galante等<sup>[5]</sup>通过纤维冶金法制备出高质量的多孔金属纤维材料,但成本较高,且产品尺寸受限制;浆料发泡法可获得较高孔隙率的多孔钛,缺点是难于控制气泡大小,并且难以获得复杂形状零件产品<sup>[6]</sup>;自蔓延高温合成法可制备高孔隙率、较大孔径产品,但只能制备出成分有限的多孔钛合金制品<sup>[7]</sup>。采用上述传统方法制备多孔钛存在较多问题,激光快速成形技术<sup>[8-10]</sup>的出现为多孔钛的制备提供了一种新的途径,得到了国内外学者的较为广泛的关注,如王志阳等<sup>[11-12]</sup>采用质量分数为40%的钛粉和质量分数为60%的TiH<sub>2</sub>以激光选择熔化成形技术制备多孔钛。但目前存在的主要问题是孔径大小及孔隙分布控制精度相对较低。

为有效地提高多孔钛制备过程中孔形态、尺寸及分布的控制精度,本文探索了一种激光选择熔化成形技术制备多孔钛的新途径。采用的激光选择熔化成形较传统激光选择熔化成形有两方面改进:1)粉末组成方面,采用的激光选择熔化成形以金属粉末为主,添加少量发泡剂TiH<sub>2</sub>[质量分数一般在15%以下],而传统激光选择熔化成形的发泡剂含量较高(质量分数一般在60%左右)<sup>[11-12]</sup>,在激光作用下发泡剂发生快速分解,致使孔形态、尺寸及分布较难控制;2)激光束扫描方式方面,传统激光选择熔化成形并不存在预留的主孔,其孔隙形成完全依靠发泡剂分解气体形成,采用的激光选择熔化成形的孔隙形成依靠预留主孔和发泡剂分解气体形成的

微孔。本文重点研究激光选择熔化成形技术制备多孔钛过程中发泡剂TiH<sub>2</sub>和光斑直径/扫描间距( $D/d$ )值对孔结构的影响以及主孔及微孔的成孔机理,为激光选择熔化成形技术制备多孔钛提供必要的理论基础。

## 2 实验材料与方法

### 2.1 实验材料

实验材料为钛粉和TiH<sub>2</sub>粉末的混合物,钛粉和TiH<sub>2</sub>粉末的物理性能如表1所示。

表1 钛粉和TiH<sub>2</sub>粉末的物理性能

Table 1 Physical properties of Ti and TiH<sub>2</sub> powder

Powder	Mass fraction / %	Particle shape	Average particle size / $\mu\text{m}$
Ti	99.9	Subglobose	48
TiH <sub>2</sub>	99.9	Subglobose	48

### 2.2 实验方法

钛粉和TiH<sub>2</sub>粉末按一定质量比置于QM-3SP04行星式球磨机中加以混合,球料比2:1,旋转速度为120 r/min,混粉时间1 h。粉末使用前经干燥箱干燥(温度110 ℃)2 h,使混合粉末中水分全部蒸发。在JHM-1GY-300B脉冲固体激光器上完成多孔钛制备,保护气体为体积分数为99.99%的氩气。制备过程:1)在基体上铺设一层粉末;2)通过激光熔覆方法对铺设的粉末按预设的扫描轨迹进行熔化;3)工作台下落一层粉末厚度的距离;重复以上过程,层层累加制备所需几何形状的多孔钛<sup>[13]</sup>。

实验材料及制备过程工艺参数如表2所示,设计三组实验方案,预期实验结果如图1所示。方案A实验粉末为纯钛, $D/d$ 值为1,制备的多孔钛仅存在预留主孔,预期实验结果如图1(a)所示;方案B以95%Ti+5%TiH<sub>2</sub>(95%,5%为质量分数)为实验粉末, $D/d$ 值为2,制备的多孔钛仅存在发泡剂分解形成的微孔,预期实验结果如图1(b)所示;方案C选用95%Ti+5%TiH<sub>2</sub>作为实验粉末,制备过程 $D/d$ 值为1,制备的多孔钛主孔和微孔并存,预期实验结果如图1(c)所示。

表2 实验材料及工艺参数

Table 2 Experimental materials and process parameters

Number	Powder	$I/A$	$f/Hz$	$W/ms$	$v/(mm/min)$	$t/mm$	$D/d$
A	Ti	100	30	1.0	150	0.1	1
B	95%Ti+5%TiH <sub>2</sub>	100	30	1.0	150	0.1	2
C	95%Ti+5%TiH <sub>2</sub>	100	30	1.0	150	0.1	1

$I$ : current,  $f$ : frequency,  $W$ : pulse width,  $v$ : scanning velocity,  $t$ : layer thickness,  $D$ : spot diameter,  $d$ : scan space

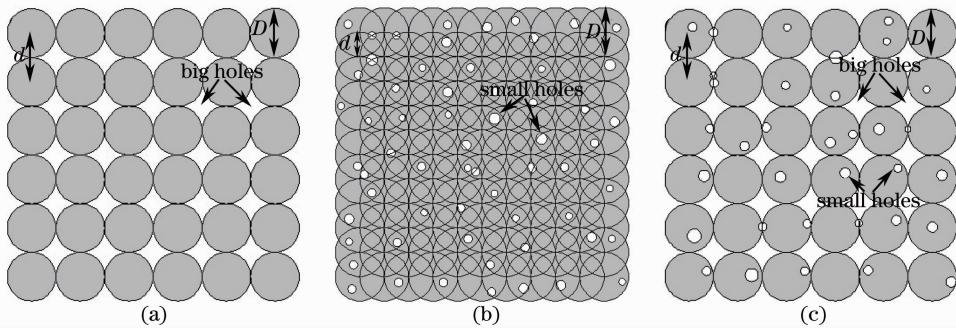


图1 预期实验结果示意图。(a) 方案 A: 仅存在主孔; (b) 方案 B: 仅存在微孔; (c) 方案 C: 主孔与微孔并存  
Fig. 1 Sketch of expected results. (a) Scheme A: only exist big holes; (b) scheme B: only exist small holes; (c) scheme C: big holes and small holes coexist

利用日本日立公司 S-4700 冷场发射扫描电镜观察多孔钛的表面形貌及孔隙分布, 测量孔径大小。用直接测量体积和质量的方法测定多孔钛样品的总孔隙率。流体静力学法测定多孔钛样品排开水的体积, 即为实体体积和闭孔体积之和, 进而计算其开孔孔隙率及开孔率。

$$\text{总孔隙率: } \epsilon_{\text{all}} = \frac{m/\rho_{\text{Ti}}}{V} \times 100\%, \quad (1)$$

$$\text{开孔孔隙率: } \epsilon_{\text{open}} = \left(1 - \frac{V_{\text{all}}}{V}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

$$\text{开孔率: } \phi = \frac{\epsilon_{\text{open}}}{\epsilon_{\text{all}}} \times 100\%. \quad (3)$$

式中  $m$  为样品的质量,  $V$  为样品的表观体积,  $\rho_{\text{Ti}}$  为金属钛的密度,  $V_{\text{all}}$  为实体体积和闭孔体积之和。

## 3 实验结果及分析

### 3.1 实验结果

根据表 2 中的实验参数, 在电流、脉宽、频率、扫

描速度和铺粉厚度一定的情况下, 通过改变实验粉末及  $D/d$  值制备出尺寸  $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$  样品, 其宏观照片如图 2 所示。图 3 给出的是不同方案下多孔钛样品的扫描电镜照片。由图可见, 方案 A 和方案 C 的实际结果与图 1 中的预期结果基本符合, 方案 B 获得的实验结果与预期结果略有偏差。方案 A 中仅仅存在预留主孔, 激光扫描前预留孔直径约为  $300 \mu\text{m}$ , 实际样品的主孔平均直径约为  $233 \mu\text{m}$ , 如图 3(a) 中箭头所示; 方案 C 的实际样品中同时存在主孔(B)和微孔(S), 主孔平均直径约为  $259 \mu\text{m}$ , 微孔的平均直径约为  $66 \mu\text{m}$ , 如图 3(c) 和图 3(d) 的箭头所示。方案 B 中并未观察到仅存在微孔的实验结果, 如图 3(b) 所示, 分析其原因为: 由于  $\text{TiH}_2$  含量相对较少且没有预留的主孔缝隙, 快速分解的  $\text{TiH}_2$  形成的  $\text{H}_2$  不能被熔体捕获形成多孔钛所需要的微孔, 熔体快速凝固过程中, 热应力来不及释放, 导致表面出现裂纹, 如图 3(b) 所示。

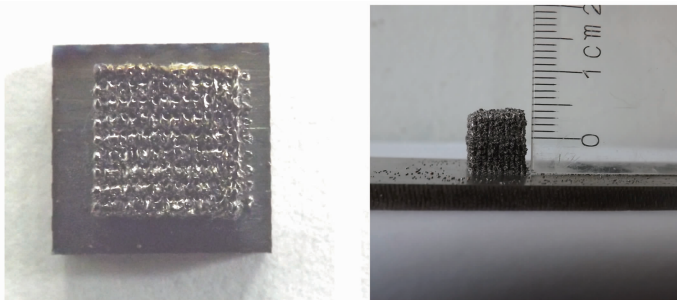


图2 多孔钛宏观照片

Fig. 2 Photomacrograph of porous Ti

此外, 在观察样品的表面或孔中存在一些球状颗粒, 如图 3(e) 所示, X 射线能谱 (EDX) 分析结果表明其主要成分为钛的氮化物和氧化物。尽管采用高纯度氩气作为保护气体, 但是仍有少量金属钛发生氧化、氮化, 氧化钛和氮化钛的存在增大了熔池与

基体的界面张力, 使其润湿性变差, 出现球化现象。钛的氮化或氧化一方面消耗了用于形成多孔钛的钛金属, 另一方面这些球化颗粒将会有可能堵塞主孔或微孔, 导致孔隙率降低, 所获得样品的力学性能及生物相容性变差, 因此, 在实际样品制备中应抑制其

形成。

表 3 列出了根据(1)~(3)式测定的不同方案获得样品的孔隙率及开孔率。方案 C 的孔隙率及开

孔率最大,分别为 30.5%和 50.3%;方案 A 和方案 B 的开孔率几乎为零,方案 A 的孔隙率可达到 26.1%,而方案 B 的孔隙率仅仅为 1.8%。

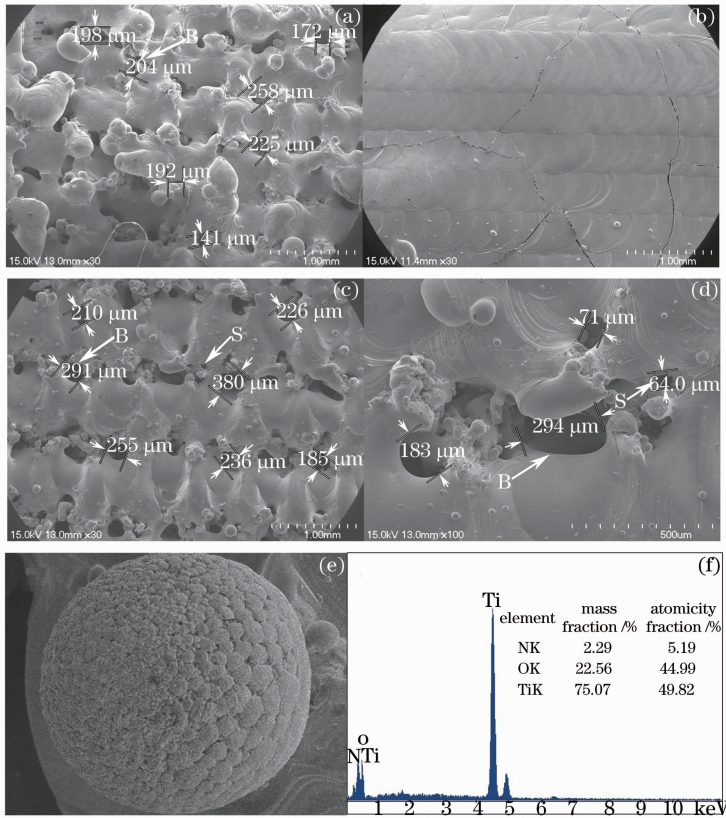


图 3 多孔钛表面形貌及球化区域化学成分分析。(a) 方案 A;(b) 方案 B;(c)、(d) 方案 C;(e)、(f) 球化区域及化学成分分析  
Fig. 3 Surface morphology of porous Ti and chemical composition analysis of balling area. (a) Scheme A; (b) scheme B; (c), (d) scheme C; (e), (f) chemical composition analysis of balling area

表 3 样品的平均孔径大小及孔隙率

Table 3 Average pore sizes and porosities of samples

Scheme	Big hole / $\mu\text{m}$	Small hole / $\mu\text{m}$	Porosity /%	Open ratio /%
A	223	None	26.1	0
B	None	None	1.8	0
C	259	66	30.5	50.3

### 3.2 分析与讨论

对比方案 B 和方案 C 的实验结果可知,当  $D/d$  值为 2 时,预置粉末均被激光束辐照,经快速熔化/凝固机制粘接成形,无法形成主孔;而当  $D/d$  值为 1 时,激光束选择性地作用于预置粉末,被辐照区域经快速熔化/凝固机制形成熔体,熔体直径与光斑直径一致,熔体间距与扫描间距一致,所以熔体直径与熔体间距等值,即熔体间相切排列,如图 1(a)所示,熔体以外区域粉末为初始粉末,清除后形成主孔。因此,主孔的形成机理为:高能激光束选择性地作用于预置粉末,辐照区域内的粉末通过完全熔化/凝固机制实现快速粘结成形,未经辐照区域内的粉末残留

在多孔钛中,将未熔化的粉末清除,这部分粉末所占的原始空间便形成主孔。但是,主孔仅仅为上下贯通,孔与孔之间被已熔化钛粉隔离而孤立存在,为二维连通结构。

对比方案 A 和方案 C 实验结果可知,方案 C 因添加了质量分数为 5% 的  $\text{TiH}_2$  发泡剂而获得了图 3(c)、(d)中尺寸在  $60 \mu\text{m}$  左右的微孔。图 4 给出了微孔形成机理的示意图。实验粉末中存在  $\text{TiH}_2$  情况下, $\text{TiH}_2$  的开始分解温度较低(约  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ),而 Ti 的熔点高( $1668 \text{ }^\circ\text{C}$ ),因而在激光束作用下  $\text{TiH}_2$  粉末优先发生热分解反应: $\text{TiH}_2 \rightarrow \text{Ti} + \text{H}_2 \uparrow$ ,分解产生的单质 Ti 与原始粉末中的 Ti 颗粒均快速熔化,



形成 Ti 熔池。分解产生的  $H_2$  通过膨胀或合并的方式长大,并在熔池中上浮,此时 Ti 熔池的温度高,粘度小,导致气泡的上浮速度较大,气泡可从熔池中逃逸出来<sup>[14]</sup>,但是由于激光熔覆微成形过程中凝固速度极快,部分气泡来不及从熔池逃逸,从而形成微孔;同时,激光束会对熔池产生“活塞效应(Piston Effect)”,即熔池在激光高能束作用下,会产生大量的等离子体,高能等离子体逸出会对熔池产生一个反冲压力,抑制气泡从熔池中逃逸出来<sup>[15]</sup>。在上述两方面机制的协同作用下,使得方案 C 中获得弥散分布的微孔。

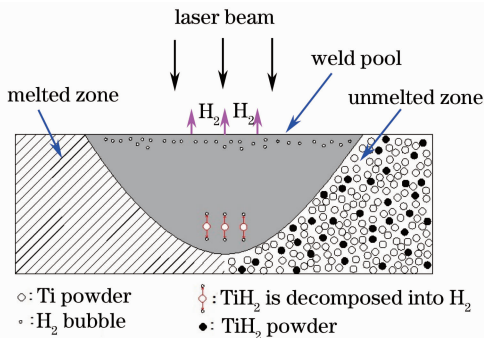


图 4 微孔形成机理示意图

Fig. 4 Schematic of formation mechanism of small holes

方案 A 制得的样品仅存在主孔,孔隙率可达 26.1%,但开孔率几乎为零,即方案 A 获得的样品为二维连通结构。研究证实,尽管二维连通结构的弹性模量与自然骨较为接近,但是这种结构不利于营养物质和代谢产物的运输<sup>[16]</sup>。方案 B 制得的样品仅存在微孔,孔隙率仅为 1.8%,无法满足医用金属材料的基本要求。方案 C 与方案 A 相比,5%  $TiH_2$  发泡剂的加入起到两方面的作用:1) 将孔隙率提高约 5%,同时显著地提高开孔率,达到 50.3%;2) 使得方案 A 中的二维连通结构演变成为三维连通结构。研究证实,三维连通结构有利于成骨细胞的粘附、分化和生长,促使新骨长入孔隙,促进营养物质和代谢产物的运输,具有较高的生物相容性<sup>[16]</sup>。综上所述,采用 95% Ti + 5%  $TiH_2$ 、 $D/d=1$  时获得样品的微观结构最优,其相应的力学性能及生物相容性有待于进一步的研究。

## 4 结 论

1) 当实验粉末为 95% Ti + 5%  $TiH_2$ 、 $D/d=1$  时,采用激光选择熔化成形法制备了具有三维连通结构的多孔钛样品,主孔及微孔平均直径约为 259  $\mu m$  和 66  $\mu m$ ,孔隙率和开孔率分别达到 30.5%

和 50.3%。

2) 主孔形成机理为:激光束选择性地作用于预置粉末,辐照区域内的粉未经快速熔化/凝固机制形成熔体,预留的未被辐照区域形成主孔。是否存在主孔由  $D/d$  值决定, $D/d=2$  时不存在主孔, $D/d=1$  时产生主孔。

3) 微孔形成机理为:激光作用下  $TiH_2$  分解产生  $H_2$ ,在极快速凝固条件及激光束致熔池发生“活塞效应”的协同作用下, $H_2$  难以完全从钛熔池中逸出而形成微孔。微孔对多孔钛总孔隙率影响不明显,但可显著提高开孔率,有利于提高其生物相容性。

## 参 考 文 献

- Oh IH, Nomura N, Masahashi N, *et al.*. Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering[J]. Scripta Materialia, 2003, 49(12): 1197-1202.
- Tamai N, Myoui A, Tomita T, *et al.*. Novel hydroxyapatite ceramics with an inter connective porous structure exhibit superior osteoconduction in vivo[J]. J Biomed Mater Res, 2002, 59(1): 110-117.
- Simske S J, Ayers R A, Bateman T A. Porous materials for bone engineering[J]. Materials Science Forum, 1997, 250: 151-182.
- Oh IH, Nomura N, Hanada S. Microstructures and mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering[J]. Materials Transactions, 2002, 43(3): 443-446.
- Galante J, Rostoker W, Lueck R. Sintered fibre metal composites as a basis for attachment of implants to bone[J]. J Bone Joint Surg Am, 1971, 53(1): 101-114.
- Li Hu, Yu Qifeng, Zhang Bo, *et al.*. Fabrication and characterization of bioactive porous titanium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(1): 154-157.  
李虎, 虞奇峰, 张波, 等. 浆料发泡法制备生物活性多孔钛及其性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(1): 154-157.
- Chen Cunjing, Guo Zhimeng, Jia Chengchang, *et al.*. Ti-Ni porous alloys prepared by SHS process[J]. Powder Metallurgy Technology, 2003, 21(3): 135-139.  
陈存敬, 郭志猛, 贾成厂, 等. 自蔓延高温合成 Ti-Ni 多孔合金[J]. 粉末冶金技术, 2003, 21(3): 135-139.
- Wu Weihui, Yang Yongqiang, Wang Di, *et al.*. Research on variable density rapid manufacturing process based on selective laser melting technology[J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(7): 1879-1884.  
吴伟辉, 杨永强, 王迪, 等. 选区激光熔化变密度快速制造工艺研究[J]. 中国激光, 2010, 37(7): 1879-1884.
- Yang Yongqiang, He Xingrong, Wu Weihui, *et al.*. Direct manufacturing of customized orthopedic surgery orienting model by selective laser melting[J]. Chinese J Lasers, 2009, 36(9): 2460-2464.  
杨永强, 何兴荣, 吴伟辉, 等. 选区激光熔化直接成型个性化骨科手术模板[J]. 中国激光, 2009, 36(9): 2460-2464.
- Fu Liding. Investigation Into Manufacturing Metal Parts Direct From Stainless Steel Powders via Selective Laser Melting[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2008. 15-21.  
付立定. 不锈钢粉末选择性激光熔化直接制造金属零件研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2008. 15-21.
- Wang Zhiyang. Preparation of Porous 316L Stainless Steel and Porous Titanium by Selective Laser Melting[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2010.

- 19-21.  
 王志阳. 选区激光熔化制备多孔 316L 不锈钢和多孔钛的研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2010. 19-21.
- 12 Wang Y, Shen Y F, Wang Z Y, *et al.*. Development of highly porous titanium scaffolds by selective laser melting[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(6): 674-676.
- 13 Chen Changjun, Zhang Min. The Preparation Method and Device of Porous Tantalum[P], China Patent: 201110395892.6. 2012-04-11.  
 陈长军, 张 敏. 多孔钽的制备方法及其装置[P], 中国专利: 201110395892.6. 2012-04-11.
- 14 Wang Yan. Microstructural Features and Metallurgical Mechanisms of Porous Nickel-Based Alloy Prepared by Selective laser Sintering[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2011. 34-37.  
 王 燕. 选区激光烧结制备多孔 Ni 基合金的显微组织及其冶金机理[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2011. 34-37.
- 15 Fischer P, Romano V, Weber H P, *et al.*. Sintering of commercially pure titanium powder with a Nd:YAG laser source [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(6): 1651-1662.
- 16 K Anselme. Osteoblast adhesion on biomaterial [ J ]. *Biomaterials*, 2000, 21(7): 667-681.

栏目编辑: 宋梅梅