

生物医用多孔钛及钛合金制备技术的研究现状*

周晓璐, 李伟, 张帅, 孔纪

贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550000

摘要:综述了医用多孔钛及钛合金的制备方法工艺,并比较了其优缺点,同时探讨了不同制备工艺对材料性能的影响.最后指出,从目前的研究现状看,多孔钛合金综合性能的精确调控与最佳匹配还需大量系统的研究.

关键词:生物材料;钛合金;多孔材料;制备工艺

中图分类号:TG146.2

文献标识码:A

钛及钛合金因具有比强度高、弹性模量接近于实际骨骼以及耐腐蚀好,特别是生物相容性好等特点,已成为人体硬组织修复与替代的理想结构与功能材料^[1].近年来,钛合金在生物医用领域中的研究和应用呈快速发展的趋势,这也将对钛合金的性能提出更高的要求.虽然致密的钛合金强度远超人体骨组织(人体致密骨能承载的压缩强度为180~200 MPa),弹性模量也远高于人体骨骼(致密骨的弹性模量为4~30 GPa,松质骨弹性模量为0.1~2 GPa),但这种弹性模量过高的合金植入人体中时,金属和骨骼在应力的作用下将会发生不同程度的应变,应变的不同步使得力不能完全从植入关节传递到其邻近的自然骨组织,导致骨的吸收和退化,即发生应力屏蔽,从而阻止骨骼的修复和自愈,引起骨质疏松.与致密材料相比,钛合金多孔化处理可以大幅降低其模量.由于材料的类型、孔径、孔结构和分布都直接影响多孔金属的强度.因此,可通过改变孔隙率而改变多孔钛合金的强度及模量,实现对材料力学性能有效地调控,从而改善其力学行为,使之与周围骨组织更好的匹配^[2].多孔结构对成骨细胞的粘附、分化和生长十分有利,骨组织可以长入孔隙中,从而使植入体与骨的结合强度提高,实现生物固定^[3].此外,开放的通孔结构有利于体液的传输,促进组织再生

与重建,从而加快痊愈过程.因此,多孔钛及钛合金被认为是目前最有吸引力的生物医用植入材料.本文着重介绍钛及钛合金的各种制备方法及工艺方面的研究现状.

1 多孔钛合金的制备方法

1.1 粉末冶金法(PM)

1.1.1 常规烧结法

将钛或钛合金粉末按照常规粉末冶金方法进行压制、烧结,其孔隙率及颗粒相互连接性与粒度有关,可通过控制压胚密度、烧结温度及时间来获得产物,该方法是目前制造多孔钛最为简单的方法^[4].Nomura等人^[5]通过控制钛粉粒度大小,成功制备出孔隙率为5%~37%的多孔纯钛,并发现孔隙率30%的钛合金的弹性模量及弯曲强度都与人体密质骨的较为接近.李毓轩等人^[6]通过添加不同质量分数的造孔剂(NH_4HCO_3),在压制压力为140 MPa,充满氩气的GSL-1300X型管式炉中烧结,得到孔隙率为5%~43%的多孔钛.结果表明:孔隙率随造孔剂增加呈线性增加,而杨氏模量及压缩屈服强度却随孔隙率的增加呈线性降低;当孔隙率为42.5%时,弹性模量为3.3 GPa、屈服强度为172 MPa,与

收稿日期:2014-06-27

* 基金项目:贵州大学引进人才科研项目(贵大人基合字(2012)029号);贵州省大学生创新创业训练计划项目(贵大省创字(2013)003号)

作者简介:周晓璐(1991-),女,辽宁抚顺人,本科生.

人体骨组织的相近.此法的缺点是孔洞形状及尺寸与金属粉末形状和尺寸有关,对于球形粉末制备出的多孔钛,其孔隙率难以超过50%,并且孔隙形状是非球形的,易产生应力集中现象.

1.1.2 松装粉末烧结法

将钛粉或钛珠松散或经过人工振实后装置在模具内进行无压烧结,在烧结过程中粉末或颗粒通过表面张力相互粘结,从而形成多孔烧结体.该法所得产品的孔隙率为40%~60%.马琰华等人^[7]将各种合金粉末及CPP粉末球磨后放入模具中,并于SPS-1050型等离子烧结机中进行烧结,其中真空度为0.1 Pa、烧结压力为60 MPa、烧结温度为1000℃,将烧结完成后空冷至室温的样品分别放入不同酸中浸24 h,从而获得一种尺寸为60~200 μm的大孔洞和一种尺寸为20~800 nm的小孔洞的两种样品,其中Ti-35Nb-7Zr-10CPP烧结体经40% H₃PO₄+60% H₂O浸出后,具有大小不同的孔洞,大孔洞尺寸在60~200 μm之间,小孔洞尺寸在120~300 nm之间,孔隙率为4.08%,其表面孔洞分布与人体骨骼表面相近.Nomura等人^[8]制备出孔径分布为300~500 μm的多孔Ti-15Mo-5Zr-3Al合金,发现其弹性模量与人体密质骨相匹配,且屈服强度较高.

1.1.3 有机海绵浸浆烧结法

将海绵状有机材料切割成所需形状,然后浸泡在含有所需金属粉末的料浆中(料浆载体可为水或有机溶剂)或将金属粉末调成悬胶体注入开口多孔结构的泡沫塑料中,干燥浸浆海绵使溶剂挥发,在某一温度下加热使有机海绵体分解或热解,进一步加热在更高的温度下烧结金属体,冷却后即得到高孔率的具有连通孔隙结构的金属^[9].李婧等人^[10]以NiTi预合金粉末为原料,聚乙烯醇(PVA)为粘结剂,以不同类型的聚氨酯(PU)泡沫为模板,经反复浸渍干燥后置于真空烧结炉中烧结,获得孔隙率分别为71.83%和63.14%、开孔隙率分别为71.6%和62.8%的两种三维网状的骨架结构的金属.其中两种类型模板对应的孔径分别为250~500 μm和150~400 μm,抗压强度分别为16.37 MPa和73.52 MPa,弹性模量分别为0.51 GPa和2.45 GPa.该法的缺点在于较难获得开口结构的孔体尺寸较小的多孔金属,当有机体孔体尺寸较小时,能否即保证孔壁上浆料分布均匀,又能除去多余浆料以免形成闭孔,是此法烧结晶最终综合性能是否良好的关键.

1.2 纤维烧结法

该法是将一定尺寸的钛纤维放进模具中加压成型后烧结,主要分为制丝、制毡及烧结三个步骤.He等人^[11]采用该法制备了多孔钛,其孔隙率范围及孔隙尺寸分别为48%~82%和100~300 μm,其中孔隙率为57.9%多孔钛的弹性模量、抗拉强度及拉伸屈服强度分别为0.33 GPa,47.5 MPa和24 MPa.Zou等人^[12]以直径为200 μm的钛纤维为原料,也采用该法制备出多孔钛,孔隙由螺旋缠绕产生,以三维空间结构为主,完全成开孔状态,其孔隙率为35%~84%,孔隙尺寸为150~600 μm.当孔隙率为50%~70%时,弹性模量为3.5~4.2 GPa,压缩屈服强度为100~200 MPa.纤维烧结法可制备质量较高的多孔材料,用钛纤维制得的多孔钛与钛粉末制得的多孔钛相比,前者具有更高的抗冲击性、力学强度及耐腐蚀性能和热稳定性能,材料孔隙率可达90%以上,且全部为贯通孔,塑性和冲击韧性好,但产品尺寸受限.

1.3 金属沉积法

1.3.1 溅射法

阴极溅射法是以惰性气体为送粉气体,首先在基体材料上沉积夹杂惰性气体原子的金属,然后加热至金属熔点以上充分保温,使夹杂的气体膨胀而形成孔隙,最后冷却,即得闭孔结构的多孔金属材料^[4].李文亚等人^[13]采用冷喷涂技术,以高压压缩空气做为加速气体,氩气作为送粉气体,制备出了多孔钛及钛合金块材.多孔块材的孔隙率与粉末粒度及喷涂条件有关.钛粉的粒度分别为11~45 μm和45~160 μm及Ti-6Al-4V粉粒度为5~10 μm的块材,喷涂态的气孔率分别约为11%,15%和28%;热处理态的孔隙率分别约为15%,18%和38%,热处理态的孔隙率代表了冷喷涂制备块材的实际孔隙率.该法可通过控制沉积室中惰性气体的分压,来控制产品的孔隙率,范围可从百分之几到80%.

1.3.2 电沉积

该法一般以石墨为阳极,试样为阴极,将它们浸入导电溶液中,利用原电池的原理,获得多孔试样.李亚宁等人^[14]利用此法,以铝含量低的Ti6Al4V合金为前驱体,NaOH溶液为电解质,成功制备出纳米多孔泡沫钛合金.胡宗纯等人^[15]利用等离子体电渗渗透技术,在TC4钛合金表面制备出等离子体电

解氮碳共渗层(PEN/C). 试验结果表明:在钛合金表面形成的 PEN/C 渗层为多孔的 Ti(C,N)层,其硬度(HK_{0.025})达到 2200. 电沉积制备纳米多孔材料的过程受很多因素影响,合金的成分和相结构及电解质的选择是最为关键的两点. 目前,国内外多采用此法大规模生产多孔材料,其产品具有孔隙率高、孔隙相互连通且孔结构分布均匀等优点.

1.4 自蔓延高温合成法(SHS)

自蔓延高温合成法也叫燃烧合成法,其原理是利用原始原料在化学反应中自身放出的热量维持化学反应继续发生. 化学反应开始后,随燃烧波的蔓延,反应物转变为生成物. 由于 SHS 过程中会产生高的反应速度和高的温度梯度,造成生成物的晶体点阵具有高密度的缺陷,易形成多孔的骨架结构,使生成物具有很大的表面积^[4]. 邢树忠等人^[16]应用 SHS 工艺制备了镍钛记忆合金多孔体,当预热温度达 400 °C 时,多孔体孔隙率达最大为 70%,压缩强度为 100 MPa,形状恢复率达 92%. 吕维洁等人^[17]利用钛及石墨之间的自蔓延高温合成反应,采用普通的钛合金铸造工艺,制备了 TiC 增强的钛基复合材料. 张小明等人^[18]利用 Ti 和 Ni 的元素粉末,用 SHS 技术制备了等原子的多孔 TiNi 形状记忆合金,获得的多孔样品具有规整的外形和一定的尺度及较好的孔洞连通性,产物孔隙率高达 50%以上. 自蔓延高温合成法较传统工艺能耗少、成产周期较短,可降低生产成本.

1.5 凝胶注模法

该工艺主要通过制备低黏度、高固相体积分数的浆料,再将浆料中的有机单体聚合,使浆料原位凝固,从而获得高密度、高强度、均匀性好的坯体,坯体经干燥、排胶及烧结等工序后,可直接制备出复杂形状的近净尺寸的部件^[19]. 杨栋华等人^[20]以振动球磨方式混合 Ti-Mo 粉体,采用凝胶注模成形,制备了多孔的 Ti-7.5Mo 合金制品,其孔隙率为 39.15%~45.97%,孔径为 5~98 μm. 与纯 Ti 粉末相比,添加了质量分数为 7.5%的 Mo 混合粉末的浆料,其流变特性较好. 魏然等人^[21]通过凝胶注模工艺,制备出不同孔隙率的多孔钛合金(Ti-17.5Mo),水基凝胶注模 Ti-17.5Mo 体系中固体含量可以达到 35%,烧结后孔隙率可以降到 42%,在模拟人体的体液中使用三电极体系进行电化学测试,其耐腐蚀性好. 随着固体含量的增加,烧结后凝胶注模制备的坯体的

孔隙率随之降低,使得在模拟体液中试样的阻挡层的容抗强度和阻抗强度增加. 该工艺具有设备简单、成形坯体组织结构均匀、缺陷少、不易变形、易成型复杂形状的零件及孔隙度可控等突出优点,在医用钛合金领域中,特别是在个性化治疗用植入件方面,有着潜在的应用前景.

1.6 快速成型技术

快速成型技术是近年来发展的一项多孔材料制备的新工艺. Ryan 等人^[22]采用快速成型和粉末烧结法制备多孔纯 Ti,发现其孔径范围在 200~400 μm,其中孔隙率为 66.8%±3.6 时合金的轴向压缩强度为 104.4±22.5 MPa,切向压缩强度为 23.5±9.6 MPa. Li 等人^[23]用快速成型的方法制备出多孔 Ti6Al4V 合金,此方法制备的合金具有很高的孔隙连通率,当孔隙率大于 50%时,合金的压缩强度保持在 400 MPa 以上.

激光成型技术是快速成型技术的典型代表,其先用 Auto CAD 模拟出零件的三维模型,然后由计算机控制激光束移动,逐层烧结,在细粉上构建出三维多孔金属实体. Li 等人^[24]采用激光立体成形技术,成功制备出了多孔纯 Ti, TiNi 及 TC4 合金,并在人工关节臼杯上制备出了多孔 CoCrMo/Ti6Al4V 功能梯度材料. 杨海欧等人^[25]采用激光立体成形技术制备了多孔钛合金材料,测量已制备出的多孔钛块体材料的孔隙率分别为 14.01%, 16.99%和 21.12%,拉伸性能在 160~350 MPa 之间变化,通过调节工艺参数可得到孔隙率不同的钛块体.

2 制备方法对多孔钛合金结构性能的影响

不同制备工艺制得的多孔钛合金性能具有很大不同,能否获得合适的孔参数、优良的力学性能及良好的生物相容性的医用多孔金属材料,关键在于是否能找到适合的工艺条件.

常规烧结法制备的多孔钛合金的孔隙结构呈非球形,裂纹易在孔隙尖部产生,并且其孔隙率低、封闭孔较多及连通性较差,因而不适合医用. 等离子喷涂法制备出的钛合金,其孔隙率也较低且分布不均匀. 凝胶注模法制备出的钛合金,其孔隙大多呈不规则小孔,连通性较差. 激光成型技术在制备医用多

孔支架方面具有很大的优势,在骨修复方面还需进一步研究。溅射法和电沉积法,易发生因多孔表面涂层与医用金属基体结合不牢固而脱落的现象。松装烧结、纤维烧结及有机海绵浸浆烧结法制备的多孔钛,具有良好的生物相容性,因具有连通孔隙结构,故可以让骨组织长入,形成很好的连接和固定,同时其力学性能也较高。但是由于孔壁上没有微米级的骨诱导微孔,使骨修复速度大打折扣。在PM制备中添加成孔材料,可相对解决这个问题,但材料的选择及分量等控制因素还需进一步研究。快速成型技术和自蔓延高温合成法制备的多孔材料,具有很好的三维连通孔结构,还具有诱导组织长入的微米级小孔,可缩短骨修复时间,促进植入体与人体自身组织的紧密结合,但其弹性模量和强度的不匹配会导致植入体的加速损坏和应力屏蔽现象。

3 结 语

目前,在制备多孔钛时比较广泛地采用粉末冶金法,其具有工艺简单、成本低、能控制孔隙率及孔径等优点,但其所制备出合金的结构均匀性较差,并且只能生产形状简单的部件,阻碍了其进一步应用。由于合金多元化后交叉耦合影响,以及多孔钛合金结构(形状、尺寸、均匀性等)与力学性能(弹性模量、强度等)及生物学(骨组织长入特性)相互影响的复杂性,现有的资料还不能揭示多孔钛合金制备过程中元素配比、孔径、孔隙率及其组织均匀性调控材料模量和其它力学性能的共性规律和微观机制,不能实现多孔钛合金综合性能的精确调控与最佳匹配,这些还需要大量的系统研究。此外,多孔钛合金的强度、塑性及疲劳等力学性能还有待提高。一个明显的事实就是材料的孔隙率越高,钛合金的弹性模量越低,其力学性能就越低,如何在实现低模量的同时提高多孔钛合金的力学性能,成为一个急需解决的问题。

参考文献:

[1] 冯颖芳,康浩方,张震.钛合金医用植入物材料的研究及应用[J].稀有金属,2001,25(5):349-354.
[2] 姜淑文,齐民.生物医用多孔金属材料的研究进展[J].材料科学与工程,2002,20(4):597-600.
[3] SEAH K H W,THAMPURAN R,TEOH S H. The influence of pore morphology on corrosion [J]. Corrosion

Science,1998,40(4-5):547-556.

- [4] 邹黎明,杨超,李元元.粉末冶金法制备钛基生物医学材料的研究进展[J].材料导报,2011,25(8):82-85.
[5] OH I,NOMURA N, MASAHASHI N, et al. Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering [J]. Scripta Materialia,2003,49(12):1197-1202.
[6] 李毓轩,崔振铎,杨贤金,等.多孔Ti-Nb-Zr合金的孔隙特征与力学性能[J].功能材料,2011,42(增1):92-95.
[7] 马琰华,禹基道,金相美.表面多孔Ti-Nb-Zr-CPP生物材料的制备及其微观组织的研究[J].稀有金属与硬质合金,2013,41(3):16-49.
[8] NOMURA N,KOHAMA T,OH I H,et al. Mechanical properties of porous Ti-15Mo-5Zr-3Al compacts prepared by powder sintering[J]. Materials Science and Engineering,2005,25(3):330-335.
[9] 刘培生,黄林国.多孔金属材料制备方法[J].功能材料,2002,33(1):5-8.
[10] 李婧,杨海林,阮建明,等.浸渍法制备多孔镍钛生物材料及性能[J].稀有金属材料与工程,2013,42(5):1023-1027.
[11] HE Guo, LIU Ping, TAN Qingbiao. Porous titanium materials with entangled wire structure for load-bearing biomedical applications [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials,2012,5(1):16-31.
[12] ZOU Chunming,ZHANG Erlin,LI Mingwei,et al. Preparation, microstructure and mechanical properties of porous titanium sintered by Ti fibres[J]. J Mater Sci Mater Med,2008,22(19):401-405.
[13] 李文亚,LIAO Hanlin,CODDET C. 基于冷喷涂的多孔钛与钛合金的制备与表征[J].稀有金属材料与工程,2009,38(增3):260-263.
[14] 李亚宁,李广忠,张文彦,等.脱合金法制备纳米多孔泡沫钛合金[J].稀有金属材料与工程,2013,42(10):2197-2200.
[15] 胡宗纯,谢发勤,吴向清.TC4钛合金表面等离子体电解氮碳共渗层的特征与耐磨性[J].金属热处理,2010,35(5):23-26.
[16] 邢树忠,王世栋,杨晓曦,等.自蔓延高温合成镍钛形状记忆合金的生物医学基础研究[J].上海生物医学工程,1999,20(3):3-23.
[17] 吕维洁,杨志峰,张获,等.原位合成钛基复合材料增强体TiC的微结构特征[J].中国有色金属学报,2002,12(3):511-515.
[18] 张小明,殷为宏,王学成.SHS制备高孔隙度TiNi合金[J].稀有金属材料与工程,2000,29(1):61-63.
[19] 胡海波,刘会群,王杰恩,等.生物医用多孔钛及钛合金

- 的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(19): 262-270.
- [20] 杨栋华, 邵慧萍, 樊联鹏, 等. 凝胶注模成形多孔 Ti-715Mo 合金的孔隙及力学性能[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(9): 1122-1126.
- [21] 魏然, 邵慧萍, 林涛, 等. 孔隙率对钛合金生物医用材料耐蚀性的影响[J]. 功能材料, 2012, 43(增刊 2): 178-181.
- [22] RYAN G E, PANDIT A S, APATSIDIS D P. Porous titanium scaffolds fabricated using a rapid prototyping and powder metallurgy technique[J]. Biomaterials, 2008, 29(27): 3625-3635.
- [23] LI J P, WIJN J R, BLITTERSWIJK C A, et al. Porous Ti6Al4V scaffold directly fabricating by rapid prototyping: Preparation and in vitro experiment[J]. Biomaterials, 2006, 27(8): 1223-1235.
- [24] LI J P, GROOT K D. Porous titanium with reticulate structure for orthopaedic implant[C]// Ti-2003 Science and Technology, Proceting of the 10th Word Conference on Titanium. Hamburg: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003: 3157-3164.
- [25] 杨海欧, 王俊, 刘智勇, 等. 激光立体成形多孔钛合金工艺及性能研究[J]. 应用激光, 2013, 33(8): 359-364.

Research status of preparation technology of biomedical porous titanium and titanium alloy

ZHOU Xiaolu, LI Wei, ZHANG Shuai, KONG Ji

College of Material and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550000, China

Abstract: This paper presents a review of preparation process of biomedical porous titanium and that of its alloy, with relevant preparation methods compared. The impact of different preparation technologies on material properties was also discussed. It is pointed out that much systematic research remains to be done on precise control and optimum matching of comprehensive performance of porous titanium alloy.

Key words: biomaterial; titanium alloy; porous material; preparation technology