

特约专栏

# 医用多孔金属的制备及其生物活化研究进展

刘 辉, 憨 勇

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

**摘 要:** 医用多孔金属材料, 特别是多孔钛及钛合金能够提供与人体骨组织相匹配的力学性能, 并促进骨组织长入以提高其与骨的固定度, 在人体硬组织修复与替换方面具有广泛的应用前景。重点围绕多孔钛及钛合金的制备方法及其适用于其复杂孔隙结构的表面生物活化方法, 综述了各种方法在多孔钛及钛合金上的应用现状。目前适用于多孔钛及钛合金制备的技术主要有粉末冶金法、钛纤维烧结法、自蔓延高温合成法、选区电子束熔化技术和选区激光熔化技术, 适用于多孔钛及钛合金表面生物活化的技术主要有溶胶凝胶法、仿生矿化法、电化学沉积法和微弧氧化法。多孔钛及钛合金的力学相容性和表面生物活性需要同时满足临床要求, 才能进一步扩大其在医学领域的应用范围。

**关键词:** 多孔钛及钛合金; 制备; 力学相容性; 表面活化; 生物活性

**中图分类号:** R318.08 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)05-0040-17

## Research Progress on Preparation and Surface Activation of Porous Biomedical Metal Materials

LIU Hui, HAN Yong

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Biomedical porous metal materials, especially the porous titanium and titanium alloys, can provide the mechanical properties similar to human bone and promote growth of bone tissue into pores of the materials to enhance the fixation between their implants and bone at early periods of implantation, exhibiting a great potential for the application of human hard tissue repair and replacement. This paper focuses on the preparation methods and research progress of porous titanium and titanium alloys and their surface bio-activation technologies which are suitable for the complex pore structure. Nowadays, the main methods suitable for preparing porous titanium and titanium alloys include powder metallurgy (PM), titanium fibers sintering, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), selective electron beam melting (SEBM) and selective laser melting (SLM). Surface bio-activation technologies suitable for porous titanium and titanium alloys, including sol-gel processing, bionic solution, electrochemical deposition, and micro-arc oxidation, are also reviewed. As biomedical materials, both mechanical compatibility and surface bioactivity of porous titanium and titanium alloys must be achieved to meet clinical criteria.

**Key words:** porous titanium and titanium alloys; preparation; mechanics compatibility; surface activation; biological activity

### 1 前 言

医用金属材料由于具有较高的机械强度、硬度以及较好的韧性、抗冲击性、抗疲劳性能, 作为人体硬组织修复及替换材料, 已得到广泛的应用。医用金属材料主要包括贵金属(金、银、铂等)、316L 不锈钢、钴基合金、钛及钛合金、钽、锆、铌等。其中, 相对于其他金属, 钛及钛合金具有密度小(接近人骨)、比强度高、

弹性模量较低、耐蚀性好、生物相容性优异等优点, 得到了广泛的研究和应用。然而, 近年来的临床研究发现, 钛及钛合金与骨的弹性模量不匹配, 且其拉伸强度、抗压强度和抗弯强度都比人骨高得多, 在应力作用下, 将产生不同的应变, 使载荷不能由植入体很好地传到相邻的骨组织, 在材料和骨之间出现相对位移, 产生了“应力屏蔽”现象。在这种情况下, 缺少足够应力刺激的骨组织会出现退化、萎缩、甚至被吸收, 最终导致植入体的松动和断裂, 不能满足长期使用要求, 限制了其进一步的应用<sup>[1-4]</sup>。其次, 尽管钛及钛合金具有良好的生物相容性, 但它们仍属于生物惰性金属材料, 植入后难以与硬组织形成直接的化学键合, 两者之间的结合强度较低, 甚至发生松动, 导致植入失败<sup>[5]</sup>。此外, 还

收稿日期: 2012-04-06

基金项目: 国家自然科学基金(51071120); 国家重点基础研究发展计划课题(2012CB619103)。

作者简介: 刘 辉, 男, 1983 年生, 博士

通信作者: 憨 勇, 男, 1966 年生, 教授, 博士生导师

要考虑种植体在植入后由于磨损、腐蚀引发的炎症反应问题<sup>[6]</sup>。

为了解决“应力屏蔽”问题，提出了在医用金属材料中引入孔隙的方法，将其制成多孔植入体。孔隙的存在对植入体的性能有以下几个方面的改善：①多孔金属材料的密度、强度和弹性模量可以通过对孔径大小和孔隙率的调整来达到与被替换骨组织的力学性能相匹配（生物力学相容性），从而可以有效减轻或消除应力屏蔽现象；②特有的多孔结构及粗糙的内外表面有利于成骨细胞的粘附、增殖和分化，促使新骨组织长入孔隙，使植入体同骨之间形成生物固定，并最终形成一个整体；③三维连通的孔结构能够使体液和营养物质在植入体中传输，促进组织再生与重建，加快愈合过程。目前，可作为硬组织修复与替换的多孔金属材料主要有钛合金、多孔镁、多孔钽、多孔 NiTi 记忆合金等。其中多孔钛及钛合金的研究较为广泛。

目前，在对致密钛及钛合金表面活化改性方法的研

究基础上，开发了一些适用于多孔钛及钛合金表面改性的方法，以期提高其生物活性，进而增强多孔植入体与宿主骨的结合。本文从多孔钛及钛合金的制备及其表面活化两个方面进行综述。

## 2 多孔钛及钛合金的制备

对作为硬组织替换及修复材料的多孔钛及钛合金来说，为了促进新生骨组织的长入，增强其与宿主骨界面的长期稳定性，对其孔隙参数（孔隙结构、孔径和孔隙率）都有一定的要求。目前普遍认为，开放的、连通的孔隙结构有利于水分和养料在植入体内的传输，从而促进组织的再生与重建<sup>[7-9]</sup>；孔径 100 ~ 500  $\mu\text{m}$  的孔隙更有利于骨组织长入<sup>[10-11]</sup>；具有较高孔隙率的多孔材料形成的新骨含量较多，且长入较深<sup>[12-14]</sup>。此外，多孔钛及钛合金除了必须具有上述的孔隙结构外，同时还必须具备相匹配的弹性模量和足够的力学强度。目前，制备多孔钛及钛合金的方法很多<sup>[15-16]</sup>，见表 1。

表 1 不同方法制备的多孔医用金属孔隙参数和力学性能比较

Table 1 Comparison of porosity parameters and mechanical properties of porous biomedical metal fabricated by different methods

Methods	Materials	Pore size/ $\mu\text{m}$	Porosity/%	$E/\text{GPa}$	$R_{p0.2}/\text{MPa}$
Space-holder	Ti	200 ~ 500	78	5.3	35
	Mg	200 ~ 500	50	0.35	2.33
	Ti	50 ~ 208	52 ~ 86	2 ~ 3	40 ~ 70
Titanium fibers sintering	Ti	150 ~ 600	50 ~ 70	3.5 ~ 4.2	100 ~ 200
	Ti	100 ~ 300	57.9	0.33	24
SHS	NiTi	250 ~ 360	62 ~ 65	1.21	101
SEBM	Ti-6Al-4V	450	59.5	12.9	107.5
	Ti-6Al-4V	1 230	80.5	1.6	22
	Ti-6Al-4V	1 108 $\pm$ 48	66.3 $\pm$ 2.1	2.5 $\pm$ 0.5	73 $\pm$ 8
	Ti-6Al-4V	765 ~ 1 020	49.75 ~ 70.32	0.57 ~ 2.92	7.28 ~ 163.02
	Ti-6Al-4V	1 689 ~ 3 085	79.9 ~ 87.1	—	—
	Ti-6Al-4V	900 ~ 1 500	59 ~ 88	0.48 ~ 6.78	—
SLM	Co-29Cr-6Mo	900 ~ 1 500	78.08 ~ 92.18	0.25 ~ 3.68	—
	Ti	295 ~ 355	65 $\pm$ 5	3.5 ~ 6.5	56.4
	Ti	400 ~ 700	62 ~ 83	—	10 ~ 104
	Ti-6Al-4V	~ 700	52	2.97	—
	Ti	400 ~ 800	55 ~ 75	—	35 ~ 120

### 2.1 粉末冶金法

粉末冶金法由于能够较好地控制多孔材料的孔隙参数（孔隙率、孔隙大小、孔隙结构等），已较为广泛地应用于多孔金属材料的制备<sup>[17]</sup>。粉末冶金法又可分为松装粉末烧结法<sup>[18]</sup>、有机海绵浸渍烧结法<sup>[19-20]</sup>、造孔剂法等。松装粉末烧结法工艺简单，但制备的多孔钛孔隙结构呈非球形，孔隙率低，连通性较差；有机海绵浸渍烧结法可制备出较高孔隙率的多孔钛，但其整体力学性能较差。造孔剂法（Space-Holder）可以制备出孔隙大小和孔隙率可在很大范围调整的多孔钛。目前最常用的造孔剂有碳酸氢铵<sup>[21-25]</sup>、多聚甲醛<sup>[26]</sup>、TiH<sub>2</sub><sup>[27]</sup>、尿

素<sup>[28]</sup>、镁<sup>[29-30]</sup>等，其中以镁作为造孔剂不存在污染的问题。采用该法也可制备多孔钛合金，如多孔 Ti-Zr<sup>[23]</sup>、多孔 Ti-18Nb-4Sn<sup>[24]</sup>、多孔 Ti-Si-Zr<sup>[27]</sup>、多孔 Ti-6Al-4V<sup>[28,31]</sup>、多孔 Ti-15Mo-5Zr-3Al<sup>[32]</sup>等。

Wen 等<sup>[21]</sup>选用商业纯钛（纯度 99.9%，粒度不大于 45  $\mu\text{m}$ ）为基体金属，碳酸氢铵（分析纯，粒度为 200 ~ 500  $\mu\text{m}$ ）为造孔剂，制备出 78% 孔隙率的多孔钛。该多孔钛有两种孔隙：一种是尺寸为 200 ~ 500  $\mu\text{m}$  的大孔，另一种是均匀分布在大孔孔壁上的孔径为 10  $\mu\text{m}$  左右的小孔。压缩强度为 35 MPa，杨氏模量为 5.3 GPa，与人体松质骨的弹性模量（1 ~ 10 GPa）和强度（2 ~ 10 MPa）

相近。同时,采用该法还制备了孔隙率为 50% 多孔镁,其孔径为 200 ~ 500  $\mu\text{m}$ ,压缩强度为 2.33 MPa,杨氏模量为 0.35 GPa。

造孔剂法是通过控制造孔剂的大小、形态和配料比来调整多孔钛的孔隙参数和力学性能,但制备的多孔钛的孔径大小分布不均匀、孔隙形貌不规则、孔隙率较低、连通性较差,且不能对孔径、孔隙率和连通性进行精确控制。此外,由于造孔剂的存在,也会对基体金属造成不同程度的污染。

Han 课题组<sup>[30,33]</sup>采用冷喷涂“Ti + Mg”混合粉末和后续的真空烧结在钛基体上制备了厚度约 1 mm 的多孔钛涂层(见图 1),该多孔涂层的孔隙率为 48.6%,孔径为 70 ~ 150  $\mu\text{m}$ ,与基体的结合强度为 42 MPa,压缩弹性模量和压缩屈服强度分别为  $3.99 \pm 0.12$  GPa 和  $178.66 \pm 13.20$  MPa。随后,还采用球形镁粉为造孔剂制备出孔隙率 52% ~ 86%、孔径 50 ~ 208  $\mu\text{m}$ ,连通性好的多孔钛,其弹性模量在 2 ~ 3 GPa 之间,压缩强度在 40 ~ 70 MPa 之间。图 2 为相同孔隙率(60%)、不同平均孔径(50  $\mu\text{m}$ 、90  $\mu\text{m}$  和 150  $\mu\text{m}$ )的多孔钛<sup>[33]</sup>的 SEM 照片。

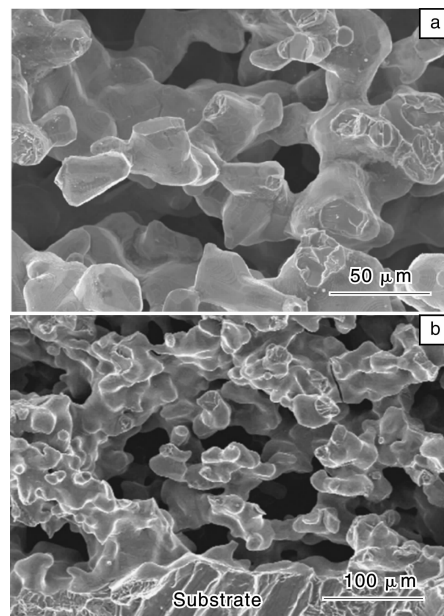


图 1 多孔钛涂层 SEM 像: (a) 纵截面, (b) 横截面  
Fig. 1 SEM images of porous titanium coating: longitudinal (a) and cross (b) section

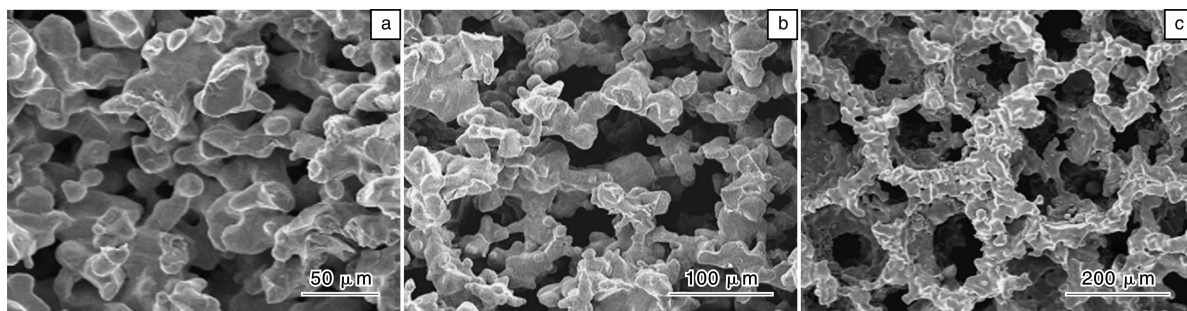


图 2 3 种相同孔隙率不同孔径的多孔钛的 SEM 照片: (a) 50  $\mu\text{m}$ , (b) 90  $\mu\text{m}$  和 (c) 150  $\mu\text{m}$

Fig. 2 Three types of porous titanium with identical porosity ratio and different average pore size: 50  $\mu\text{m}$  (a), 90  $\mu\text{m}$  (b) and 150  $\mu\text{m}$  (c)

## 2.2 钛纤维烧结法

钛纤维烧结法(Titanium fibers sintering)是以钛丝为原料,经缠绕、压制和烧结制成多孔钛。Zou 等<sup>[34]</sup>以直径 200  $\mu\text{m}$  的钛纤维为原料,采用该法制备出多孔钛(见图 3a),其孔隙率为 35% ~ 84%,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,孔隙尺寸为 150 ~ 600  $\mu\text{m}$ ,当孔隙率为 50% ~ 70% 时,压缩屈服强度为 100 ~ 200 MPa,弹性模量为 3.5 ~ 4.2 GPa。He 等<sup>[35]</sup>也采用该法制备了多孔钛(见图 3b),其孔隙尺寸和孔隙率范围分别为 100 ~ 300  $\mu\text{m}$  和 48% ~ 82%,其中孔隙率为 57.9% 多孔钛的弹性模量、拉伸屈服强度、抗拉强度分别为 0.33 GPa、24 MPa 和 47.5 MPa。该法所制备的多孔钛的孔隙很不规则。

## 2.3 自蔓延高温合成法

自蔓延高温合成法(Self-propagating High Tempera-

ture Synthesis, SHS) 又称燃烧合成法,可用来制备金属间化合物和复合材料等产品。它的原理是利用原始粉料自身的化学反应所放出的热量使化学反应自发地持续进行,以燃烧波形式蔓延通过全部反应物,从而得到所需化合物。由于其燃烧过程中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,易生成多孔的骨架结构。Li 等<sup>[36]</sup>采用该法制备出了具有开孔结构的多孔 NiTi 合金,其孔隙率大约为 60%,孔隙结构为狭长型,长度约 400  $\mu\text{m}$ 。随后, Barrabés 等<sup>[37]</sup>也采用该法制备了孔隙率 62% ~ 65%、孔径 250 ~ 360  $\mu\text{m}$  的多孔 NiTi 合金,经压缩试验检测,该多孔 NiTi 的弹性模量为 1.21 GPa,压缩屈服强度为 101 MPa,最大抗压强度为 122 MPa,延伸率为  $22 \pm 8\%$ 。

## 2.4 快速成型技术

传统制备方法无法实现对多孔钛的孔隙形状、孔隙空间分布、孔隙大小等参数的精确控制,也很难实现复

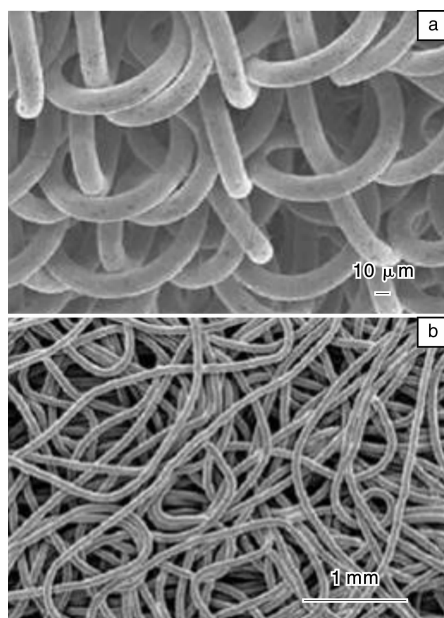


图3 钛纤维烧结法制备的多孔钛 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of porous titanium fabricated by titanium fibers sintering.

杂形状多孔钛植入体的制备。快速成形 (Rapid Prototype, RP) 技术是 20 世纪 80 年代发展起来的基于离散堆积成形思想制备多孔材料的先进制造技术, 它采用材料累加

的制造原理, 通过处理计算机辅助设计 (CAD) 数据模型, 快速制造出三维实体模型, 可实现精确孔隙参数和复杂形状多孔钛的制造。其中直接金属快速成形技术是以金属粉末为原料, 采用 RP 工艺将金属粉末完全熔化并快速凝固, 直接制造出金属零件, 这一技术是国际上的一个研究热点, 也是 RP 技术的一个重要发展方向。将其应用于多孔钛植入体的制造, 不但可以精确控制多孔钛植入体的孔隙参数, 而且可以实现植入体的个性化制造。目前用于制备多孔钛的直接快速成形技术主要有选区电子束熔化技术 (Selective Electron Beam Melting, SEBM) 和选区激光熔化技术 (Selective Laser Melting, SLM)。

#### 2.4.1 选区电子束熔化技术

选区电子束熔化技术也称为电子束熔化技术 (Electron Beam Melting, EBM), 是以高能量密度的电子束为加工热源, 通过对成形台上铺展的金属粉末进行选区熔化和铺粉后再熔化, 直至实现目标零件制造。可精确控制多孔模型的孔隙参数和形状。该技术需要对金属粉末进行预热, 并在成形过程中需要惰性气体进行气氛保护。

Heinl 等<sup>[38]</sup>采用 SEBM 技术制备出了可控孔隙参数的多孔 Ti-6Al-4V (见图 4), 所用设备的电子束功率和直

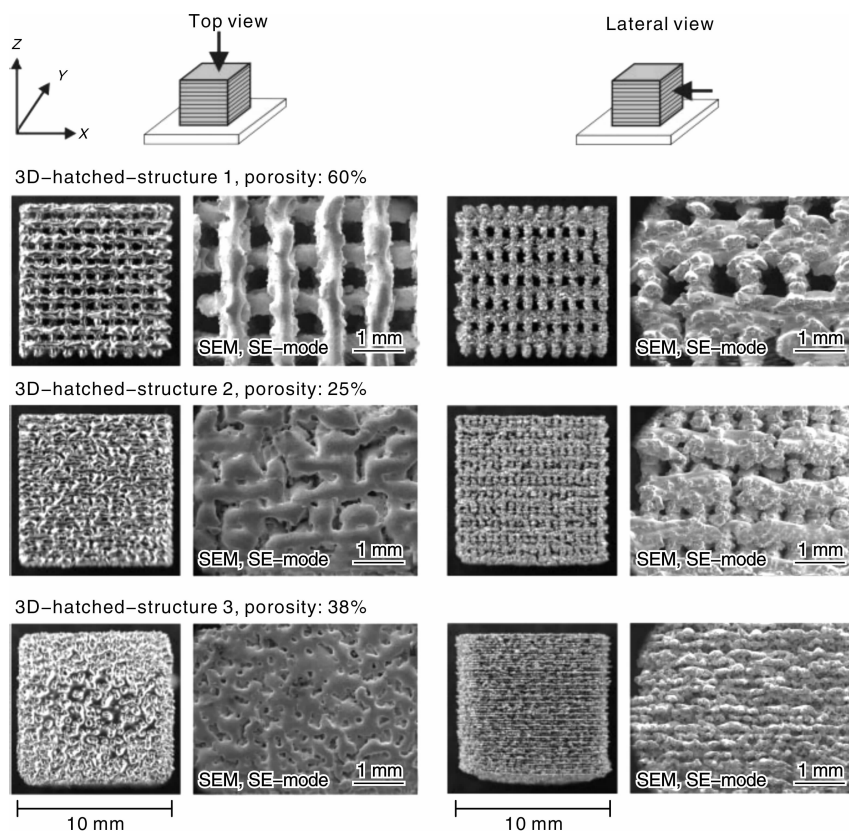


图4 用 SEBM 制备的三维开口结构多孔 Ti-6Al-4V 的 SEM 照片,  $z$  是建造方向: (左) 俯视图, (右) 侧视图

Fig. 4 SEM micrographs of 3D-hatched-structural Ti-6Al-4V fabricated by SEBM,  $z$  is building direction, left: top view, right: lateral view



径分别为 3 500 W 和 0.1 ~ 0.4 mm。所制备的多孔钛合金的孔隙率范围为 25% ~ 60%，孔隙尺寸在 100 ~ 400  $\mu\text{m}$  之间，孔棱直径约为 500  $\mu\text{m}$ ，弹性模量在 1 ~ 30 GPa 范围内。随后，Heinl 等<sup>[39,40]</sup>又制备出了更高孔隙率(60% ~ 87%)的多孔 Ti-6Al-4V，孔隙尺寸增大到 680 ~ 1 820  $\mu\text{m}$ ，降低了弹性模量(0.4 ~ 6.5 GPa)，同时压缩屈服强度也有所降低(11.4 ~ 99.7 MPa)。

Li 等<sup>[41]</sup>采用 SEBM 技术制备出了蜂窝状的多孔 Ti-6Al-4V(见图 5)，孔隙尺寸较大(1 108  $\pm$  48  $\mu\text{m}$ )，孔隙率为 66.3%  $\pm$  2.1%，孔壁厚度为 750  $\pm$  36  $\mu\text{m}$ ，其弹性模量和压缩屈服强度分别为 2.5  $\pm$  0.5 GPa 和 73  $\pm$  8 MPa。

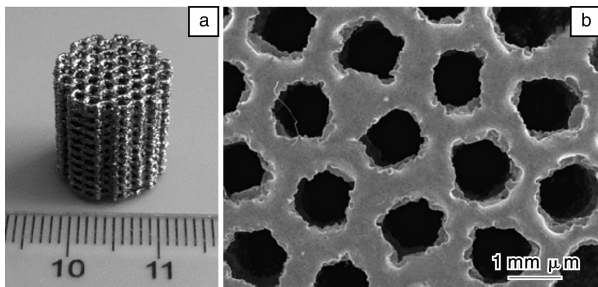


图 5 SEBM 制备的多孔 Ti-6Al-4V 样品(a)及其 SEM 照片(b)

Fig. 5 Porous Ti6Al4V part fabricated by SEBM (a) and its SEM images of porous structure (b)

Parthasarathy 等<sup>[42-43]</sup>采用 SEBM 技术制备了不同孔隙尺寸和孔隙率的开口杆状多孔 Ti-6Al-4V(见图 6)，其孔隙尺寸为 765 ~ 1 020  $\mu\text{m}$ ，孔隙率为 49.75% ~ 70.32%，孔壁厚度为 466 ~ 941  $\mu\text{m}$ ，弹性模量和压缩屈服强度分别为 0.57 ~ 2.92 GPa 和 7.28 ~ 163.02 MPa，在制备过程中，样品有氧化现象，氧含量为 14.2%。

Inayat 等<sup>[44]</sup>以碳化硅网状泡沫<sup>[45]</sup>为仿制对象，由其孔隙的空间结构取出一个比较有代表性的形态，将其抽象为十四面体结构，进而采用 SEBM 制备出孔隙空间排列规则的多孔 Ti-6Al-4V(见图 7)，其孔隙率为 79.9% ~ 87.1%，孔隙尺寸为 1 689 ~ 3 085  $\mu\text{m}$ ，孔壁厚度为 999 ~ 1 104  $\mu\text{m}$ 。

Murr 等<sup>[46-47]</sup>采用 SEBM 技术，分别以多种空间单

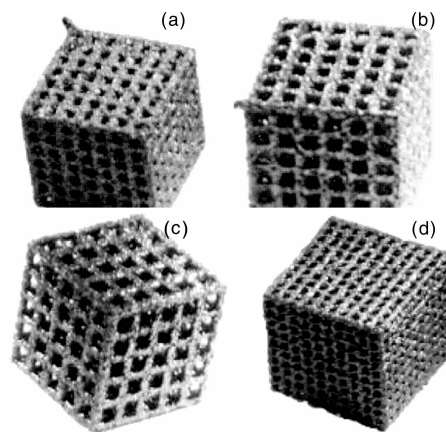


图 6 SEBM 制备的不同孔隙率多孔 Ti-6Al-4V 样品: (a)50.75%, (b)60.41%, (c)70.32% 和 (d)49.75%

Fig. 6 Ti6Al4V parts with various porosity ratio fabricated by SEBM: (a) 50.75%, (b) 60.41%, (c) 70.32%, and (d) 49.75%

元结构、人骨单元结构和泡沫铝单元结构仿制出了各自相应的多孔 Ti-6Al-4V(见图 8, 9, 10)，其孔隙参数和力学性能见表 2。并且制备了高孔隙率(78.08% ~ 92.18%)的多孔 Co-29Cr-6Mo 合金，其弹性模量为 0.25 ~ 3.68 GPa。该技术以 Ti-6Al-4V 粉末为原料成功直接制备了可应用于颅骨修复、全膝关节置换的多孔植入件<sup>[48]</sup>。

#### 2.4.2 选区激光熔化技术

选区激光熔化技术(SLM)是在选区激光烧结(Selective Laser Sintering, SLS)技术的基础上发展起来的，不同之处在于 SLM 采用高能量密度的激光器，直接熔化金属粉末而制得致密度接近 100% 的零件。该工艺无需后续热处理或渗金属，因而比 SLS 技术更具优势。SLM 技术由德国 Fraunhofer 研究所于 1995 年提出，2003 年德国 MCP-HEK 公司推出第 1 台 SLM 系统。英国利物浦大学首先购买并运用该 SLM 系统对不锈钢(309L、316L 等)、工具钢、铝合金和钛合金等材料进行了快速成形的研究。目前德国、日本、新加坡和比利时等也都在这一领域展开研究。SLM 技术正成为多孔金属材料制备技术的研究热点。

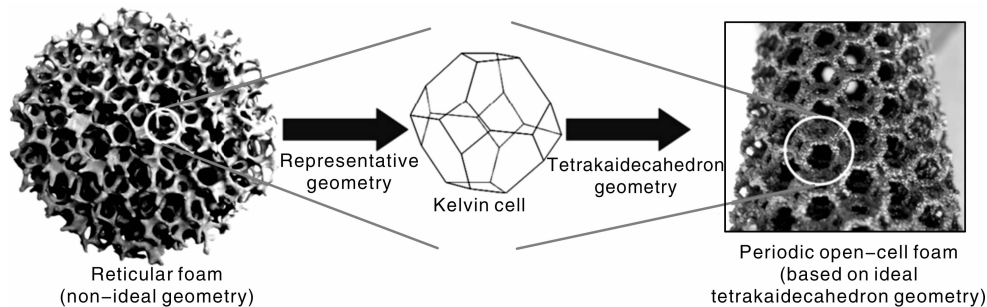


图 7 SEBM 法制备的网状和规则开口泡沫 Ti-6Al-4V 样品

Fig. 7 Reticulated and periodic open-cell foam Ti-6Al-4V samples fabricated by SEBM

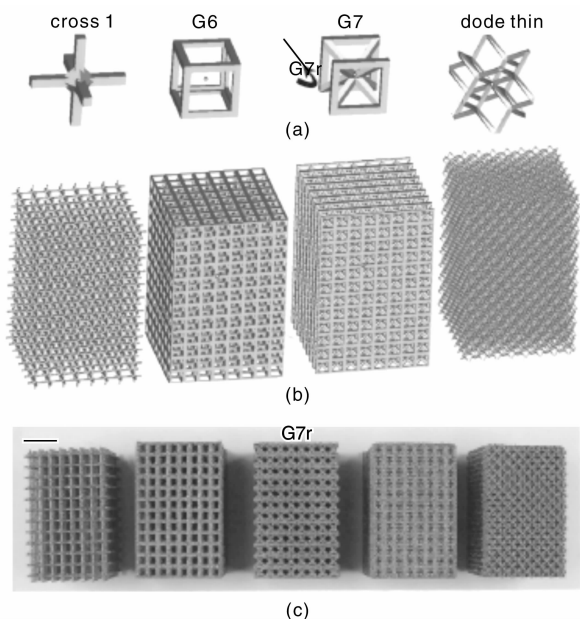


图8 用SEBM制备的多孔Ti-6Al-4V样品：(a)结构单元，(b)样品模型，(c)样品实物，(c)中G7r是(a)中按G7结构单元设计样品转90°

Fig. 8 Materialise software elements (a), models (b), and SEBM-fabricated Ti-6Al-4V prototype test blocks (c), G7r represents a 90° rotation of G7 design element as noted in (a)

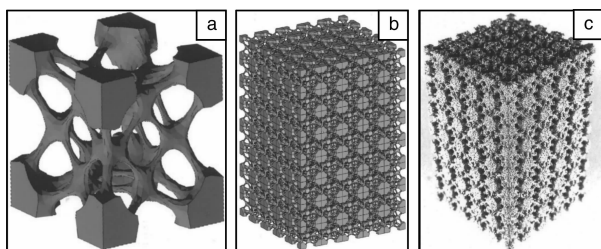


图9 用SEBM制备的多孔Ti-6Al-4V样品：(a)人骨结构单元，(b)样品模型，(c)样品

Fig. 9 Human bone unit-cell structure (a), Full model (b), and SEBM-fabricated Ti-6Al-4V Sample (c)

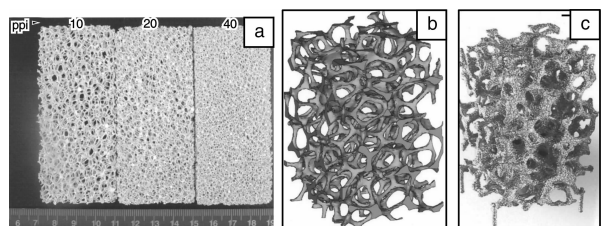


图10 用SEBM制备的多孔Ti-6Al-4V样品：(a)泡沫铝合金实物，(b)泡沫铝三维模型和(c)根据泡沫铝三维模型制备的Ti-6Al-4V泡沫

Fig. 10 (a) Aluminium alloy (6101) cellular foam, (b) three-dimensional test block CAD elements corresponding to (a), and (c) Ti-6Al-4V cellular foam prototypes fabricated by SEBM using software models shown in (b)

表2 SEBM制备的各种结构多孔Ti-6Al-4V的孔隙参数和弹性模量

Table 2 Pore parameters and elastic modulus of porous Ti-6Al-4V with various structure fabricated by SEBM

Build element	Base channel size/mm	Strut size/mm	Porosity/%	E/GPa
Cross 1	2	0.9	88	0.58
G6	2	1.4	75	3.67
G7	2	1.1	59	6.74
G7r	2	1.1	59	3.03
Dode thin	0.3	0.3	64	6.15
Bone unit-cell	—	—	65	6.78
Cellular foam (ppi4)	—	0.9	87	1.29
Cellular foam (ppi6)	—	1.0	85	1.35
Cellular foam (ppi8)	—	1.1	81	0.48
Cellular foam (ppi10)	—	1.5	76	—

Hollander 等<sup>[49]</sup>以Ti-6Al-4V粉末(25~45 μm)为原料，采用SLM技术制备出了长圆柱形气孔定向排列的多孔Ti-6Al-4V植入件(见图11)，名义孔径为1000 μm、700 μm和500 μm(实际孔径分别为700 μm、400 μm和200 μm)，孔之间的梁的厚度大约为150 μm。

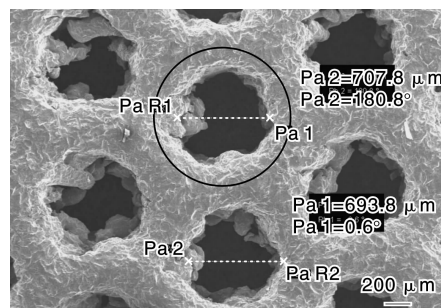


图11 用SLM法制备的长圆柱形气孔定向排列的多孔Ti-6Al-4V植入件的SEM照片(黑圆表示名义直径为1000 μm的孔)。

Fig. 11 SEM micrograph of long-cylindrical porous Ti-6Al-4V insert with gas hole directional arrangement fabricated by SLM process (black circle showing hole of nominal diameter of 1000 μm).

Mullen 等<sup>[50,51]</sup>以简单八面体为单元结构，采用SLM技术制备了三维结构的多孔钛植入件(图12)，其孔隙大小范围在450~1400 μm，孔壁厚度为150~420 μm，孔隙率的范围为10%~95%，压缩强度的范围为0.5~350 MPa，弹性模量的范围为2~4 GPa。压缩试验表明，多孔钛(孔隙大小为450~600 μm、孔隙率为65%±5%)的压缩强度为40 MPa。并经热处理后，多孔钛表面变得光滑，孔隙尺寸变小(295~355 μm)，压缩强度和弹性模量有所提高，分别为56.4 MPa和3.5~6.5 GPa。

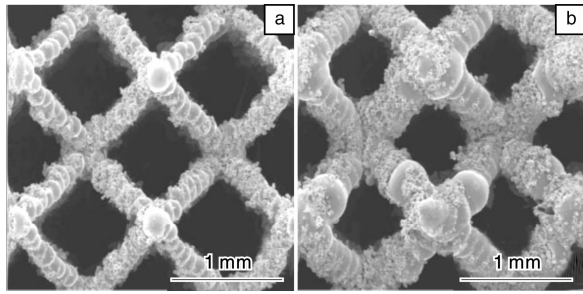


图 12 不同激光能量制备的八面体单元结构多孔钛(孔径为 1 200  $\mu\text{m}$ )SEM 照片: (a) 0.049 6 J, (b) 0.133 6 J

Fig. 12 SEM images of a 1 200  $\mu\text{m}$  porous titanium with octahedral unit cell structure fabricated by different laser energies: (a) 0.049 6 J and (b) 0.133 6 J

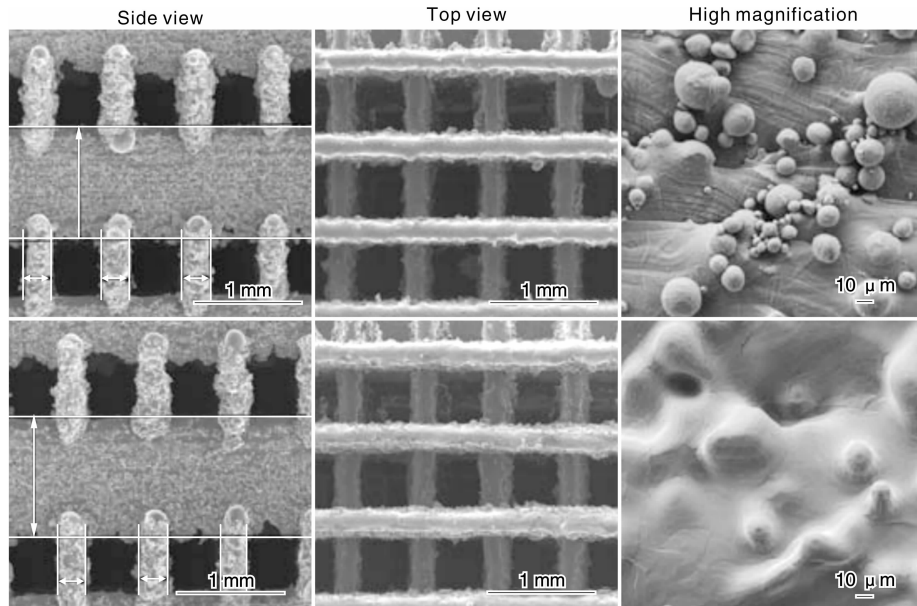


图 13 用 SLM 法制备的横梁相交结构的多孔钛的 SEM 照片: 未真空烧结(上), 真空烧结(下)

Fig. 13 SEM photographs of porous titanium with beam overlap structure: as-manufactured (up) and as-vacuum sintered (down)

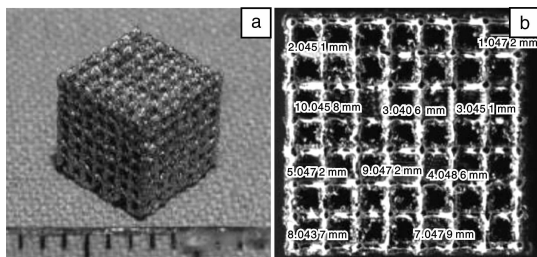


图 14 用 SLM 法制备的开口杆状多孔 Ti-6Al-4V 植入件:

(a) 边长 5 mm 的正方体实物照片, (b) 金相显微组织

Fig. 14 Open-bacillar porous Ti-6Al-4V insert fabricated by SLM process: (a) porous titanium alloy cubes of side length 0.5 cm and (b) optical micrograph

Stamp 等<sup>[52]</sup>采用 SLM 技术制备了一种横梁相交结构 (beam overlap) 多孔钛 (图 13)。研究了激光功率、扫描速率等参数对孔隙尺寸的影响, 探索出了一个优化工艺 (其中成形室是 Ar 气保护, O 含量 < 0.2%)。采用该工艺制得的多孔钛的孔隙大小在 400 ~ 700  $\mu\text{m}$  之间, 孔隙率可控范围为 62% ~ 83%, 屈服强度范围为 10 ~ 104 MPa。经真空烧结热处理后, 晶粒变大, 表面变得光滑, 力学性能提高。该作者采用该技术制备出了一个孔隙大小为 700  $\mu\text{m}$  的多孔钛半球<sup>[52]</sup>。

Warnke 等<sup>[53]</sup>等采用 MCP-HEK 型号的 SLM 设备 (激光功率 100 W, 激光束直径 30  $\mu\text{m}$ , 铺粉层厚 50  $\mu\text{m}$ ) 制备出了开口杆状的多孔 Ti-6Al-4V 植入件 (图 14), 其孔隙大小 450 ~ 1 200  $\mu\text{m}$ , 表面粗糙不平。

Lin 等<sup>[54]</sup>以 Ti-6Al-4V 粉末 (25 ~ 45  $\mu\text{m}$ ) 为原料, 采用 SLM 设备成功制备出了两种空间结构的腰椎介入融合支撑架, 其孔隙率分别为 35% 和 55%, 孔隙大小约为 700  $\mu\text{m}$ , 杨氏模量为 2.97 GPa, 介于人体松质骨 (0.1 ~ 0.5 GPa) 和皮层骨 (15 GPa) 之间, 且与多孔 Ta 的杨氏模量非常相近 (~3 GPa), 有望在治疗腰椎椎方面代替多孔 Ta。

Fukuda 等<sup>[55]</sup>采用型号为 EOSINT M270 (激光功率 117 W, 铺粉层厚 30  $\mu\text{m}$ , 扫描速度 225 mm/s, Ar 气保护) 的 SLM 设备制备 4 种不同大小 (500, 600, 900, 1 200  $\mu\text{m}$ ) 的方形通道多孔钛 (图 15), 成形精度较好, 并进行了化学和热处理, 研究了孔径大小和孔深度对骨诱导

性的影响。结果表明, 孔径为 500  $\mu\text{m}$  和 600  $\mu\text{m}$  的多孔植入件的骨诱导性较 900  $\mu\text{m}$ 、1 200  $\mu\text{m}$  的好; 在距表面 5 mm 处、孔径为 500  $\mu\text{m}$  的植入件的骨诱导性最好。

Gorny<sup>[56]</sup>等采用型号为 SLM-250HL (MTT, 激光功

率 100 W, 扫描速度 450 mm/s, 铺粉层厚 30  $\mu\text{m}$ , Ar 气保护) 的 SLM 设备制备了一种框架结构的多孔 Ti-6Al-4V (见图 16)。样品尺寸 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  10 mm, 孔的尺寸 2 mm, 杆的直径 0.5 mm, 杆杆之间的角度为 60°。

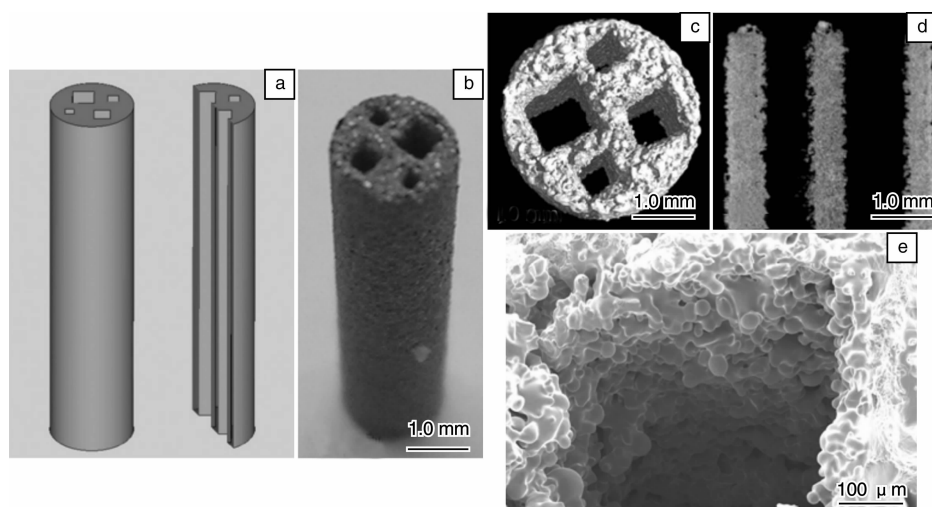


图 15 4 种方孔通道 (对角线长度分别为 500, 600, 900 和 1 200  $\mu\text{m}$ ) 的 CAD 模型 (a), SLM 制备的样品 (b), 样品的  $\mu\text{CT}$  图像 (c, d), 经 1 300 °C 处理后的孔壁 SEM 照片 (500  $\mu\text{m}$  的孔) (e)

Fig. 15 Computer-aided design (CAD) of a channel implant with four square channels (diagonal widths 500, 600, 900, and 1 200  $\mu\text{m}$ ) (a), channel implant fabricated by SLM (b), microcomputed tomogram ( $\mu\text{CT}$ ) (c) of the rapid prototyped channel implant (d), SEM image of a cross-section of after heat treatment at 1 300 °C (500  $\mu\text{m}$ ) (e)

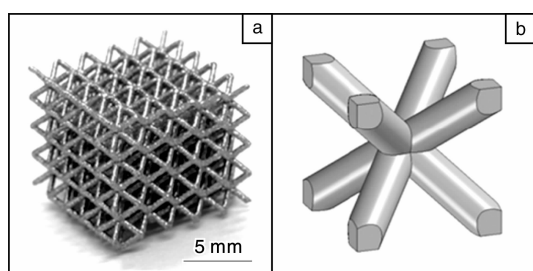


图 16 用 SLM 制备的多孔 Ti-6Al-4V 样品照片 (a) 和 CAD 单元结构模型 (b)

Fig. 16 Porous Ti-6Al-4V fabricated by SLM porocess; (a) photograph of porous Ti-6Al-4V lattice structure (10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  10 mm) and (b) CAD model of base cell (2 mm  $\times$  2 mm  $\times$  2 mm) of structure used

Bael<sup>[57]</sup>等采用 SLM 技术 (激光功率 42 W, 光斑直径 80  $\mu\text{m}$ , 扫描速度 260 mm/s, 铺粉层厚 30  $\mu\text{m}$ , Ar 气保护) 制备了一种新型框架结构的多孔 Ti-6Al-4V (图 17)。并通过  $\mu\text{CT}$  验证设计参数和测量参数之间的误差。结果表明, 由于激光斑点直径的扩散、存在建造角度、粉末的松散等原因, 多孔构件的实际参数与设计参数有一定规律的误差, 并提出了各个参数之间的线性关系。

SLM 技术还可以以人骨的 CT 或  $\mu\text{CT}$  图像为模型, 直接制备出与所需替换硬组织相同孔隙特征和外形的多孔钛植入件, 实现个性化制作。Pattanayak 等<sup>[58]</sup>采用型号为 EOSINT M270 (激光功率 200 W, 光斑直径 100  $\mu\text{m}$ , 铺粉层厚 30  $\mu\text{m}$ , Ar 气保护) 的 SLM 设备, 以人体松质骨的  $\mu\text{CT}$  图像为对象, 仿制出了多孔钛 (图 18), 孔径大小在 400 ~ 800  $\mu\text{m}$ , 孔隙率为 55% ~ 75%, 压缩强度为 35 ~ 120 MPa。并进行了热处理 (1 300 °C、Ar 气保护)、酸碱处理、SBF 浸泡、体内植入实验。结果表明, SLM 制备的多孔钛力学性能与人骨接近, 经化学和热处理后, 其表面有一层羟基磷灰石, 体内植入实验表明, 该多孔材料可以作为植入材料。除了使用钛及钛合金粉末为原料外, SLM 技术还能够以其它金属粉末为原料制备多孔零件, 如不锈钢<sup>[59-61]</sup>。

SLM 技术在制备多孔钛及钛合金植入件方面具有以下优势: ①可直接制作各种复杂精细结构的多孔金属件, 能够通过精确控制孔隙大小、空间分布、外形形状等, 进而调整其力学性能, 达到与人体硬组织力学性能相匹配, 实现个性化制造; ②理论上可以实现对所有金属材料的制备, 在其他医用金属材料 (Mg, Ta, Zr 等) 的多孔植入件制备具有很好的发展潜力; ③材料利用率

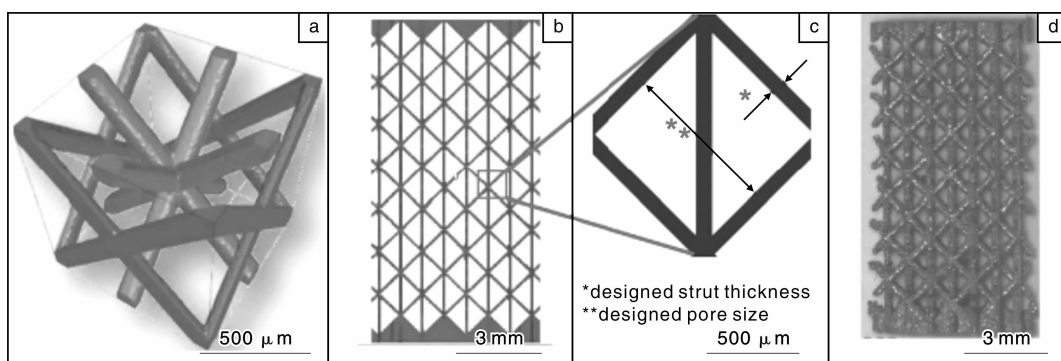


图 17 用 SLM 制备的一种新型框架结构 Ti-6Al-4V: (a) 多孔结构的单元细胞, (b) 孔径为 1 000  $\mu\text{m}$  的圆柱形多孔结构的单层 STL 片段, (c) 孔隙尺寸和孔壁厚度测量示意图, (d) SLM 制备的孔径为 1 000  $\mu\text{m}$  多孔钛。

Fig. 17 A novel skeleton structural Ti-6Al-4V: (a) unit cell of designed porous structure, (b) STL design of cylindrical porous structure with pore size 1 000  $\mu\text{m}$ , (c) schematic diagram of measuring porosity size and pore wall thickness, and (d) a typical porous structure with designed pore size 1 000  $\mu\text{m}$  fabricated by SLM

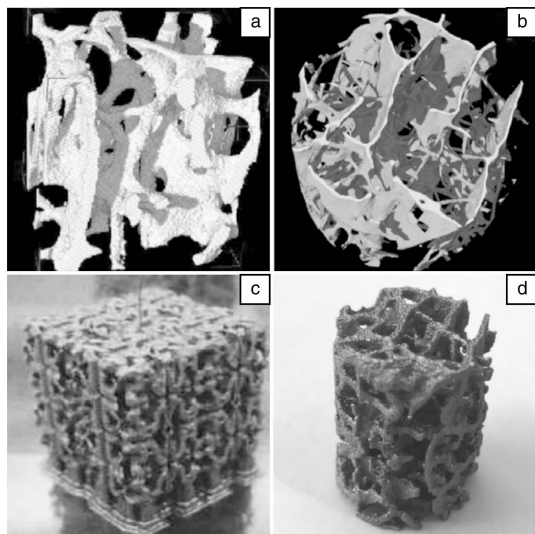


图 18 SLM 制备的基于人体松质骨  $\mu\text{CT}$  图像(a, b)的多孔钛(c, d)

Fig. 18 Titanium porous structure fabricated by SLM (c, d) based on micro-CT images of human cancellous bones (a, b)

高, 减少浪费。但该技术还需要作以下几个方面改进: ①设备方面。SLM 设备的核心问题是提高激光器的光束质量和响应速度, 在较小直径光斑下, 可得到更高的激光能量, 进而达到较高的扫描速度和表面精度, 提高加工效率。目前最新的激光器是光纤激光器; ②软件方面。目前 SLM 技术中使用的三维设计软件和切片软件与其他快速成形技术使用的软件功能基本相同, 但由于 SLM 中金属粉末的熔化-凝固过程比较复杂, 其对扫描路径的规划要求就更为严格; ③工艺方面。首先, 最终激光成形件能否实现预先设计的孔隙形状、尺寸、排布

方向和外形形状, 主要取决于激光光斑直径、扫描速度、扫描路径、铺粉层厚、金属粉末粒度、金属颗粒形状等诸多因素, 避免出现球化现象, 降低零件的残余应力。其次, 部分金属粉末是完全熔化, 存在表面张力, 不可避免的出现黏粉现象, 影响多孔金属零件的尺寸精度和表面形貌, 进而影响其整体力学性能。最后, 还要考虑 SLM 过程中金属粉末的氧化问题。因此, 优化工艺参数是 SLM 技术发展的一个重要方向。

### 3 多孔钛及钛合金的表面活化

表面活化的目的就是增加生物材料表面的生物活性。目前, 对钛及钛合金表面活化的方法主要基于两种思路: 一是在其表面涂覆生物活性涂层(如磷酸钙盐); 二是表面改性使原钝化膜转化为活化钛氧化膜或其他活性膜。已提出的钛及钛合金的表面活化方法有多种, 大致可分为机械法、物理法、化学法和电化学法<sup>[62]</sup>。但以上方法多是在平板致密钛及钛合金模型上进行的, 而适用于具有复杂孔隙结构多孔钛及钛合金表面活化的方法较少, 主要有以下几种。

#### 3.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法(Sol-Gel)是先将涂层物质制备成溶胶, 通过涂覆和浸渍等方法使溶胶黏附在基体材料上, 由溶剂的迅速挥发以及后续的缩聚反应而使溶胶凝胶化, 再经干燥和热处理, 形成氧化物或其他化合物固体的涂层。目前, 采用该法进行表面改性主要是制备钙磷活性涂层和  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  氧化物陶瓷涂层。该法的特点是, 可通过改变溶胶的成分以及热处理制度进而改变涂层的成分、相的结晶度、相的种类、孔隙的大小等微观特性参数。但该法还存在一些缺点, 如由于溶剂的

挥发及高温处理产生的薄膜龟裂,膜层厚度较小,薄膜与基体的结合强度较差等。

Gan 等<sup>[63-65]</sup>采用该法,分别以无机和有机溶剂沉积两种途径,在多孔 Ti-6Al-4V 涂层(在实心钛合金圆柱体表面松装烧结球形钛合金制得,孔径大小 50 ~ 200  $\mu\text{m}$ ,孔隙率 35% ~ 40%)表面沉积了钙磷涂层,见图 19。研究表明,采用这两种途径获得的涂层都是纳米碳酸盐羟基磷灰石,与界面具有很高的结合强度,但 Ca/P 比例和涂层组织结构不同。经短期体内实验,两种涂层都提高了早期骨生长和固定速度,且差别不大。

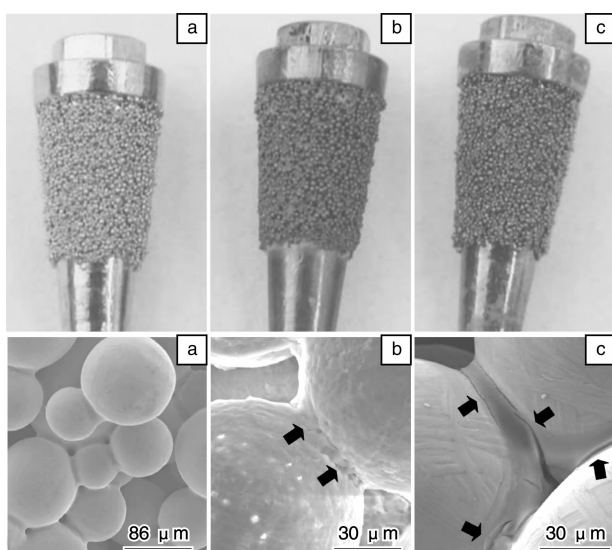


图 19 多孔 Ti-6Al-4V 植入件上制备钙磷涂层的宏观(上)和微观(下)照片: (a) 未处理, (b) 无机溶剂处理, (c) 有机溶剂处理

Fig. 19 Macrophotos (up) and micrographs (down) of porous Ti-6Al-4V implants: (a) without coating, (b) coated by inorganic Ca-P solution, and (c) coated by organic Ca-P solution

### 3.2 仿生溶液法

仿生溶液法是以酸、碱溶液或其他溶液处理钛基体,在其表面形成活化层,通过该表面活化层在生理环境下诱导类骨磷灰石形成,将化学键结合引入到材料与新骨界面,提高界面结合强度。此法不仅具有非直线过程的优点,而且所形成磷灰石的结构完整均匀,稳定性好,成分接近人骨,不受材料形状限制。但该法制备的膜层较薄。根据表面处理方式的不同,可分为酸处理法<sup>[66]</sup>、碱处理法<sup>[67]</sup>、酸碱处理法<sup>[68-69]</sup>、双氧水处理法和复合法(如碱热处理)。其中双氧水处理法和碱热处理法在多孔钛及钛合金表面改性方面应用较多。

#### 3.2.1 双氧水处理法

Habibovic 等<sup>[70]</sup>采用双氧水对多孔钛(孔隙率 79%

$\pm 5\%$ , 孔隙尺寸为 400 ~ 1 300  $\mu\text{m}$ )进行了处理,得到了两种 Ca/P 涂层: 磷酸八钙 (Octacalcium Phosphate, OCP) 和双相磷酸钙 (Biphasic Calcium Phosphate, BCP) (图 20), 体内植入实验表明, 两种钙磷涂层均具有良好的骨形成能力。

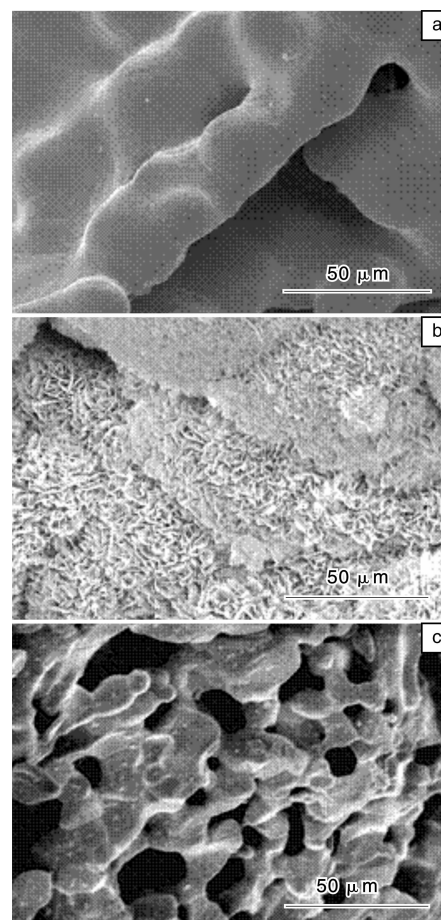


图 20 经双氧水处理得到 OCP 和 BCP 两种涂层的多孔 Ti-6Al-4V 植入件的 SEM 照片: (a) 未经涂层的, (b) 经 OCP 涂层的, (c) 经 BCP 涂层的

Fig. 20 SEM micrographs of porous Ti-6Al-4V implants with OCP and BCP coating by hydrogen peroxide solution treating: (a) without coating, (b) coated with OCP, and (c) coated with BCP

Kim 等<sup>[71]</sup>用  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TaCl}_5$  溶液处理钛纤维网眼(孔隙平均尺寸为 250  $\mu\text{m}$ )表面(图 21)。经体内植入实验发现,在术后 3 周和 5 周时,处理样品与骨之间的结合强度随着植入时间的增加而增加,能够提供比未处理样品更快的固定。在术后 8 周时,处理和未处理样本的骨结合强度近似相等。经该法处理后,在纤维网眼的内外表面新骨形成的量都显著增加,而且可以加快骨形成的速率。实验表明,该法能够赋予钛纤维网眼良好的骨传导性,增强早期阶段骨的形成,获得更好的骨结合强度。



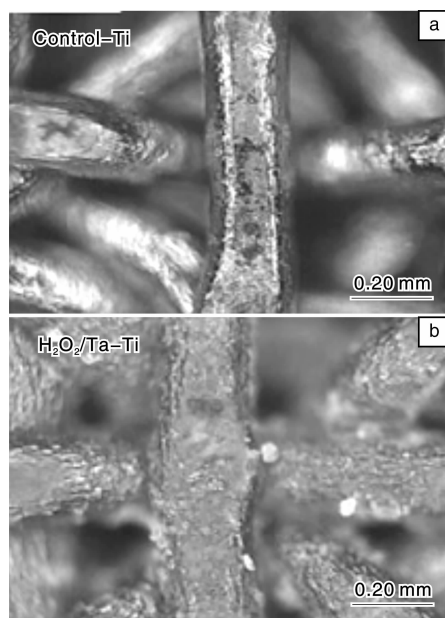


图 21 未经化学处理(a)和经  $H_2O_2$  处理(b)的纤维网状多孔钛的金相照片。

Fig. 21 Optical images of titanium fiber mesh: (a) without chemical treatment (control-Ti) and (b) after chemical treatment ( $H_2O_2$ /Ta-Ti).

### 3.2.2 碱热处理法

Chen 等<sup>[72]</sup>以  $Ca(OH)_2$  溶液为碱溶液对多孔钛(孔隙率为 80%)进行了碱热处理,并在 SBF 中浸泡,结果表明,以浓度为 0.3M 和 0.4M  $Ca(OH)_2$  溶液制备的膜层较好。

Zhou 课题组<sup>[73-75]</sup>将多孔钛(孔隙率为 40%,最大孔径为 240  $\mu m$ )在 5M NaOH 60  $^{\circ}C$  保温处理 24 h,然后在 600  $^{\circ}C$  热处理,部分样品再经预钙化处理。研究发现,碱热处理使多孔钛在 SBF 中能够诱导 HA 在其多孔表面沉积,预钙化处理缩短了样品在 SBF 中形成 HA 涂层的时间,划痕实验结果说明预钙化对涂层的基体结合强度影响不明显,这是因为预钙化过程能够促进 SBF 中 HA 的沉积,同时不破坏涂层与基体之间的梯度界面。

Fujibayashi 等将经碱热处理(60  $^{\circ}C$  下 5 mol/L 的

NaOH 溶液中保温 24 h,然后在 40  $^{\circ}C$  的去离子水中保温 48 h,最后在 600  $^{\circ}C$  进行热处理 1 h)后的多孔钛块体和多孔钛纤维圆柱体植入狗的背部肌肉 3 个月和 12 个月。结果发现,12 个月后,在生物活性多孔钛块体中出现了骨形成,而多孔钛纤维圆柱体没有出现。这是由于多孔钛连通的宏观多孔结构比多孔纤维网眼圆柱体更复杂。这是钛金属在非骨部位产生骨诱导的第一个报道<sup>[76]</sup>,并表明不含钙或磷的多孔钛也能成为骨诱导材料。

Takemoto 等也对等离子喷涂法制备的多孔钛(孔隙率 41%,孔隙尺寸为 300 ~ 500  $\mu m$ )进行了碱热处理<sup>[77]</sup>,并对此方法进行了改进<sup>[78]</sup>,增加了稀 HCl 处理,各种处理后的多孔钛表面形貌见图 22。在植入狗肌肉中 3、6、12 个月后检测材料的骨诱导能力。结果发现稀 HCl + 碱热处理的多孔生物活性钛,具有最高的骨诱导能力,在 3 个月就诱导了大量的骨形成。作者认为,稀 HCl 处理可能赋予钛表面化学(氧化钛的形成和钠的去除)和形貌(刻蚀)等双重影响。

### 3.3 电解抛光(电化学抛光)

电化学抛光是在电解液中以金属工件作为阳极,通电后,金属工件内外表面上的宏观及显微凸点或粗糙处的高点以及毛刺部位的电流密度较大,会以较快的速度溶解,从而去除凸点、粗糙点和毛刺,提高金属表面的平整度和光亮度,该表面无划痕、不变形、无方向性,并且能去除表面原有的氧化层,形成新的、薄的、化学均匀性好的氧化层。金属不同,电解液的组成、浓度及工艺也不同。该技术不能直接得到具有生物活性的涂层,但可作为多孔金属材料制备涂层前的预处理手段。

Raval 等<sup>[79]</sup>采用该法对激光切割技术制备的 316LVM 血管支架进行表面处理。图 23 为处理前支架的表面形貌,从图中可看出,切割处、支架的内外表面都有大量的残渣和氧化皮,表面很粗糙,无法达到临床使用要求。他们先后采用酸洗、电化学抛光和钝化处理,得到了电化学抛光 316LVM 血管支架的最佳工艺,经处理后,血管支架的切割处以及内外表面都非常光滑,见图 24。

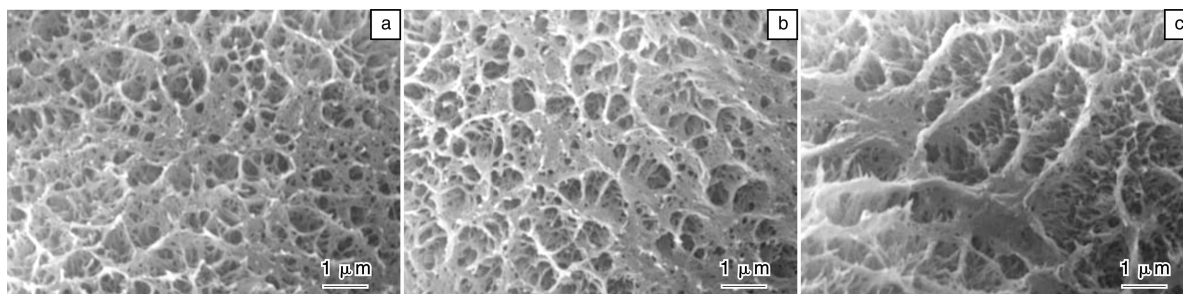


图 22 3 种处理后多孔钛表面的 SEM 照片: (a) 碱热处理, (b) 碱热 + 水处理, (c) 碱热 + 稀盐酸处理

Fig. 22 SEM micrographs of surface characteristics of inner pores of three implants: (a) alkali-heat treated, (b) alkali-heat + water treated, and (c) alkali-heat + dilute HCl treated



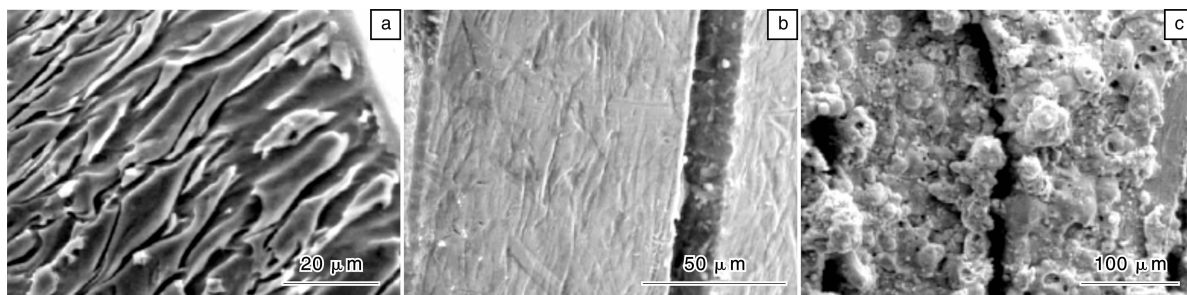


图 23 激光切割技术得到的 316LVM 血管支架的 SEM 照片：(a) 切割区，(b) 外表面，(c) 内表面

Fig. 23 SEM micrographs of laser cut blood-vessel stents: (a) cut zone, (b) outer surface, and (c) inner surface

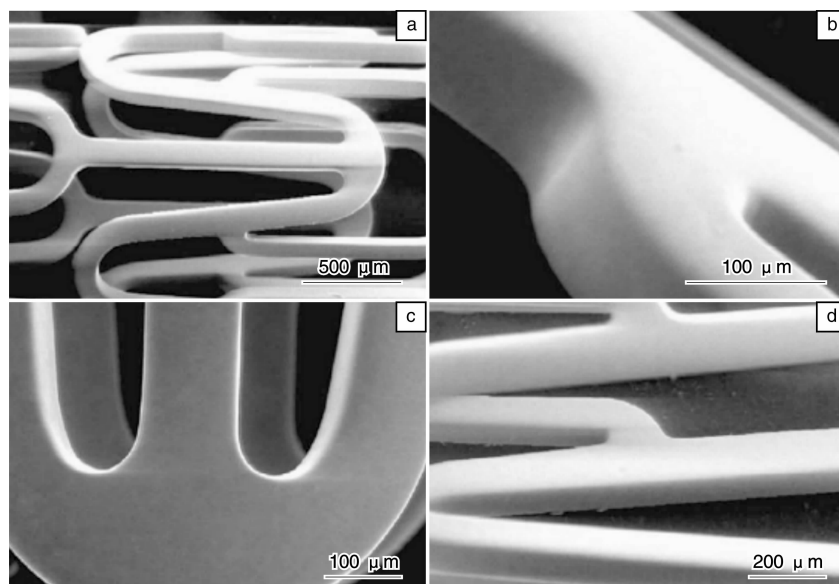


图 24 电化学抛光后的 316LVM 血管支架的 SEM 照片：(a) 整体支架，(b) 切割部位，(c) 外表面，(d) 内表面

Fig. 24 SEM micrographs of electrochemically polished blood-vessel stents: (a) entire stent, (b) cut zone, (c) outer surface, and (d) inner surface

### 3.4 电化学沉积

Shirkhanzadeh<sup>[80]</sup> 在 1991 年报道了用电化学沉积技术在 Ti-6Al-4V 表面上制备了磷酸钙涂层，显示出了该技术在生物医用材料表面改性方面的应用潜力。Zhang 等<sup>[81]</sup> 采用电化学沉积法对多孔钛(由 688 ~ 800 μm 的钛珠松装烧结而成，孔隙率约为 40%，孔隙尺寸为 100 ~ 300 μm，见图 25)进行了表面改性处理及对多孔钛进行了两种预处理，一种只进行酸处理，另一组进行酸 + 碱处理。电化学沉积后，在两种试样的内外表面上都形成了 Ca/P 涂层(图 26)，为薄片状的磷酸八钙(OCP)晶体结构。在内孔表面生长的厚度为 5 ~ 10 μm，外孔层厚度为 25 μm。在内外表面厚度的不均匀是由于电流在多孔电极内外表面分布不同导致的，内表面的电流密度较低，电化学反应速度较低，膜层较薄。

### 3.5 微弧氧化

微弧氧化(Micro-Arc Oxidation, MAO)是在阳极氧化

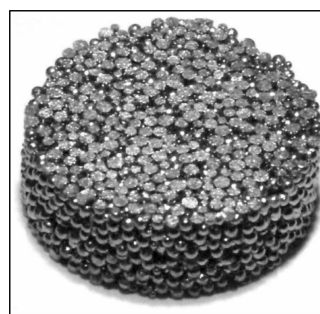


图 25 球形钛粉烧结制备的多孔钛样品

Fig. 25 A sample of porous titanium prepared from sintered titanium beads

的基础上发展的，将工作区域由普通阳极氧化的法拉第区域引入到高压放电区域，可得到结构致密，与基体结合牢固的膜层。对钛及钛合金进行微弧氧化处理，可在其表面形成内层致密、外层多孔的稳定的 TiO<sub>2</sub> 涂层，提高其生物活性。因此，该技术在钛及钛合金表面改性方面得到了越来越广泛的研究。

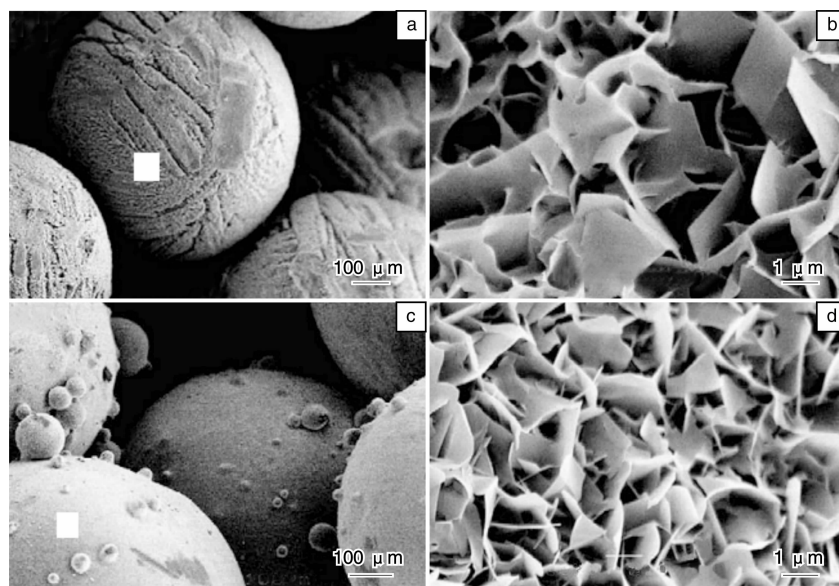


图 26 电化学沉积法在多孔钛内表面沉积的 Ca/P 涂层的 SEM 照片: (a) 经酸处理的多孔钛表面, (b) 在(a)中白色区域的高倍像, (c) 经酸 + 碱处理的多孔钛表面, (d) 在(c)中白色区域的高倍像.

Fig. 26 SEM micrographs of Ca-P deposition on inner pore surfaces of porous titanium: (a) ED on AETi surface, (b) high power image of white block in (a), (c) ED on AATi surface, and (d) high power image of white block in (c)

Han 课题组<sup>[33,82]</sup>采用微弧氧化技术对具有复杂孔隙结构的多孔钛进行表面改性处理, 开发出了多孔钛内孔壁活化改性的微弧氧化技术。以球形 Mg 粉为造孔剂制备的多孔钛为研究对象(平均孔隙尺寸约为 100  $\mu\text{m}$ , 孔隙率为 52.5%), 在适当浓度的 NaOH 电解液中 MAO 处理后, 其内孔壁上生成结合紧密的连续纳米多孔膜(图 27), 孔径 20 ~ 60 nm, 该膜层最外层是非晶  $\text{TiO}_2$  层, 中间是非晶  $\text{TiO}_2$  与金红石的混合层, 里层为  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  层。SBF 浸泡实验表明, 该膜层能够诱导磷灰石形核, 体现出优异的生物活性。同时, 又将多孔钛在含不同配比的 Ca/Sr 和 P 电解液进行微弧氧化处理后, 其内孔壁生成均匀分布的多孔纳米  $\text{TiO}_2$  涂层(图 28), 孔径 1 ~ 2  $\mu\text{m}$ , 孔隙率 17% ~ 25%, 厚度约 6 ~ 9  $\mu\text{m}$ 。体外实验表明, 在不同 Ca/Sr 含量的电解液中制备的涂层, 都具有优异的生物

活性。研究还发现, 当平均孔隙尺寸小于 90  $\mu\text{m}$  时, 通过改变 MAO 的电压和时间, 都只能在该尺寸多孔钛的外表面得到涂层, 而不能在其内表面得到涂层<sup>[33]</sup>。

Han 课题组随后又开发出了微弧氧化 + 水热处理 (Hydrothermal Treatment, HT) 技术<sup>[83]</sup>(图 29), 在多孔钛的内孔壁上制备出了纳米纤维掺羟基磷灰石涂层 (Sr-HA), 纳米纤维的直径约为 70 nm, 且随水热处理的时间延长而增大, 并相互融合, 形成一个类似于骨细胞外基质等级结构的网络构造, 并与基体结合紧密, 具有优异的亲水性和磷灰石诱导能力。微弧氧化 + 水热处理技术在多孔材料的内外表面都能制备结合强度高、表面形貌好、磷灰石诱导能力强、生物活性好的纳米级别涂层, 显示该技术在多孔钛及钛合金表面活化方面具有很大的应用潜力。

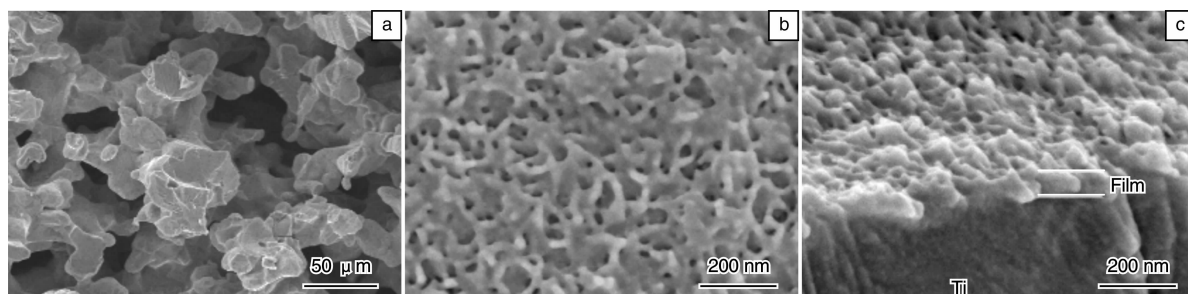


图 27 在 0.2 mol/L NaOH 中 MAO 改性的多孔钛的表面形貌: (a) 宏观形貌, (b) 内孔壁形貌, (c) 断面形貌

Fig. 27 Morphologies of porous titanium treated by MAO in 0.2 mol/L NaOH: (a) macrophoto of treated porous titanium, (b) surface of inner-pore wall, and (c) cross section of inner-pore wall

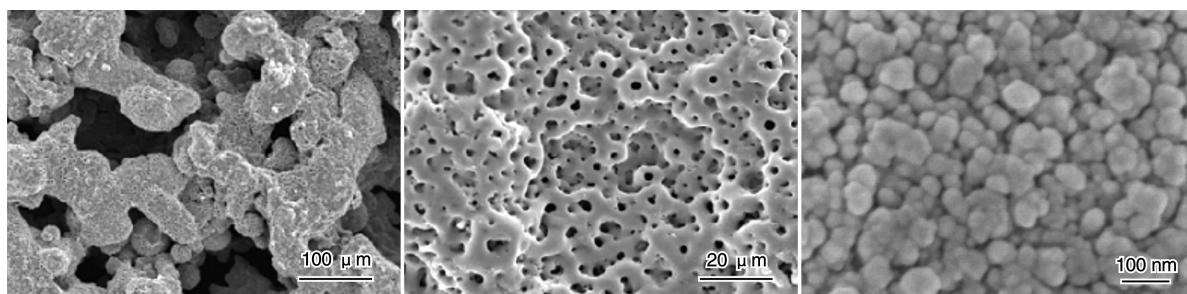


图 28 在含 Sr 电解液中 MAO 改性多孔钛：(a) 表面低倍形貌，(b) 表面高倍形貌，(c) 内孔壁的 SEM 像

Fig. 28 Morphologies of porous titanium treated by MAO in Sr electrolytes: (a) low power images of scaffold, (b) high power images of scaffold, and (c) SEM image of inner-pore wall.

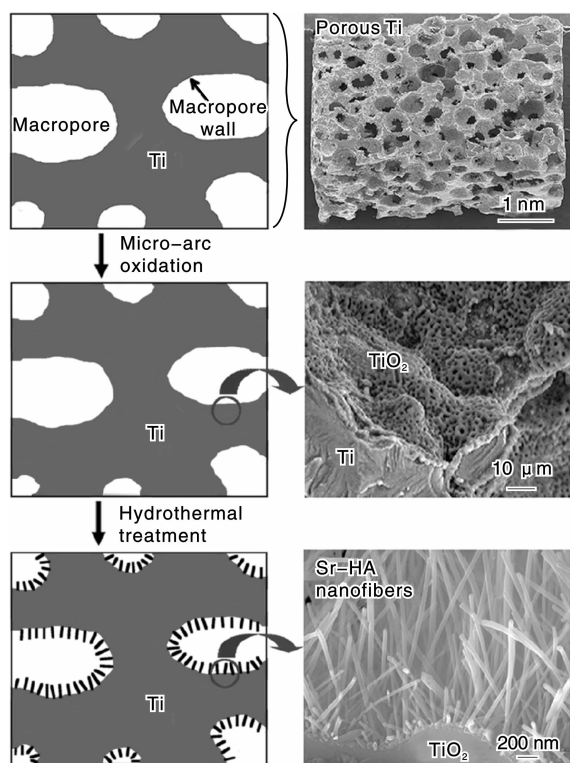


图 29 多孔钛的 MAO + HT 处理工艺示意图及箭头所指部位的显微组织

Fig. 29 Schematic diagram of fabrication process (left) and microstructure of arrow showing region (right)

## 4 结 语

多孔钛及钛合金因其多方面的优异性能已经成为一种很有前途的人体硬组织修复与替换材料。其进一步的研究趋势为：

(1) 通过精确控制多孔钛及钛合金的孔隙参数，在达到与骨相近弹性模量的同时，提高其压缩和拉伸强度，进一步增强其力学相容性。

(2) 改进现有的和开发新的表面活化方法，在多孔钛及钛合金的内外表面同时得到结合强度高、表面形貌

好、磷灰石诱导能力强的活性涂层，进一步改善其生物活性。

(3) 加大体内植入实验的研究，以得到更多的反馈信息，对多孔钛及钛合金的孔隙参数、力学性能及内外表面状态进行调整，加快其在临床植入的应用进程。

## 参考文献 References

- [1] Gefen A. Computational Simulations of Stress Shielding and Bone Resorption Around Existing and Computer-Designed Orthopaedic Screws [J]. *Medical and Biological Engineering and Computing*, 2002, 40 (3): 311.
- [2] Gefen A. Optimizing the Biomechanical Compatibility of Orthopaedic Screws for Bone Fracture Fixation [J]. *Medical Engineering and Physics*, 2002, 24 (5): 337.
- [3] Engh C A, Young A M, Engh C A, et al. Clinical Consequences of Stress Shielding after Porous-Coated Total Hip Arthroplasty [J]. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 2003 (417): 157 - 163.
- [4] Moyon B J L, Lahey P J, Weinberg E H, et al. Effects on Intact Femora of Dogs of Application and Removal of Metal Plates-Metabolic and Structural Study Comparing Stiffer and More Flexible Plates [J]. *Journal of Bone and Joint Surgery-American Volume*, 1978, 60 (7): 940 - 947.
- [5] Pilliar R M. Powder Metal-Made Orthopedic Implants with Porous Surface for Fixation by Tissue Ingrowth [J]. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 1983 (176): 42 - 51.
- [6] Pu Suyun (浦素云). *Metal Implant Materials and Its Corrosion* (金属植入材料及其腐蚀) [M]. Beijing: Beihang University Press, 1990.
- [7] Habibovic P, Yuan H, Van Der Valk CM, et al. 3D Microenvironment as Essential Element for Osteoinduction by Biomaterials [J]. *Biomaterials*, 2005, 26 (17): 3 565.
- [8] Otsuki B, Takemoto M, Fujibayashi S, et al. Pore Throat Size and Connectivity Determine Bone and Tissue Ingrowth into Porous Implants: Three-Dimensional Micro-CT Based Structural Analyses of Porous Bioactive Titanium Implants [J]. *Biomaterials*, 2006, 27

- (35): 5 892 – 5 900.
- [9] Mastrogiacomo M, Scaglione S, Martinetti R, *et al.* Role of Scaffold Internal Structure on in Vivo Bone Formation in Macroporous Calcium Phosphate Bioceramics [J]. *Biomaterials*, 2006, 27 (17): 3 230 – 3 237.
- [10] Cameron H U, Pilliar R M, Macnab I. The Rate of Bone Ingrowth into Porous Metal [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1976, 10 (2): 295 – 302.
- [11] Bobyn J D, Tanzer M, Miller J E. Fundamental Principles of Biological Fixation [C]//Morrey B F. *Reconstructive Surgery of Joints*. New York: Churchill Livingstone, 1995: 75 – 94.
- [12] Kujala S, Ryhanen J, Danilov A, *et al.* Effect of Porosity on the Osteointegration and Bone Ingrowth of a Weight-Bearing Nickel-Titanium Bone Graft Substitute [J]. *Biomaterials*, 2003, 24 (25): 4 691 – 4 697.
- [13] Karageorgiou V, Kaplan D. Porosity of 3D Biomaterial Scaffolds and Osteogenesis [J]. *Biomaterials*, 2005, 26 (27): 5 474 – 5 491.
- [14] Tithi Dutta Roy, Joshua L Simon. Performance of Degradable Composite Bone Repair Products Made via Three-Dimensional Fabrication Techniques [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2003, 66A (2): 283 – 291.
- [15] Garrett Ryan, Abhay Pandit, Dimitrios Panagiotis Apatsidis. Fabrication Methods of Porous Metals for Use in Orthopaedic Applications [J]. *Biomaterials*, 2006 (27): 2 651 – 2 670.
- [16] Singh R, Lee P D, Dashwood R J, *et al.* Titanium Foams for Biomedical Applications: a Review [J]. *Materials Technology*, 2010, 25 (3/4): 127 – 136.
- [17] David C. Dunand. Processing of Titanium Foams [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004 (6): 369 – 376.
- [18] Ik-Hyun Oh, Naoyuki Nomura. Mechanical Properties of Porous Titanium Compacts Prepared by Powder Sintering [J]. *Scripta Materialia*, 2003 (49): 1 197 – 1 202.
- [19] Jing Zhao, Xiong Lu, Jie Weng. Macroporous Ti-Based Composite Scaffold Prepared by Polymer Impregnating Method with Calcium Phosphate Coatings [J]. *Materials Letters*, 2008 (62): 2 921 – 2 924.
- [20] LI J P, LI S H. Cancellous Bone from Porous Ti6Al4V by Multiple Coating Technique [J]. *Journal of Materials Science: Materials in medicine*, 2006 (17): 179 – 185.
- [21] Wen C E, Mabuchi M. Processing of Biocompatible Porous Ti and Mg [J]. *Scripta Materialia*, 2001 (45): 1 147 – 1 153.
- [22] Singh R, Lee P D. Characterization of the Structure and Permeability of Titanium Foams for Spinal Fusion Devices [J]. *Acta Biomaterialia*, 2009 (5): 477 – 487.
- [23] Wen C E, Yamada Y, Hodgson P D. Fabrication of Novel TiZr Alloy Foams for Biomedical Applications [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2006 (26): 1 439 – 1 444.
- [24] Jianyu Xiong, Yuncang Li. Mechanical Properties and Bioactive Surface Modification via Alkali-Heat Treatment of Porous Ti-18Nb-4Sn Alloy for Biomedical Applications [J]. *Acta Biomaterialia*, 2008 (4): 1 963 – 1 968.
- [25] Thomas Imwinkelried. Mechanical Properties of Open-Pore Titanium Foam [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2007: 964 – 970.
- [26] Bogdan Dabrowski, Wojciech Swieszkowski. Highly Porous Titanium Scaffolds for Orthopaedic Applications [J]. *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials*, 2010, 95B (1): 53 – 61.
- [27] Goi K L S, Butler D L. Elastic Modulus of Sintered Porous Ti-Si-Zr, Using Activation by Ti-Si Mechanically Alloyed Powder and TiH<sub>2</sub> Powder [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008 (475): 45 – 51.
- [28] Montasser M Dewidar, Lim J K. Properties of Solid Core and Porous Surface Ti-6Al-4V Implants Manufactured by Powder Metallurgy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008 (454): 442 – 446.
- [29] Esen Z, Bor S. Processing of Titanium Foams Using Magnesium Spacer Particles [J]. *Scripta Materialia*, 2007 (56): 341 – 344.
- [30] Jifeng Sun, Yong Han, Kai Cui. Innovative Fabrication of Porous Titanium Coating on Titanium by Cold Spraying and Vacuum Sintering [J]. *Materials Letters*, 2008 (62): 3 623 – 3 625.
- [31] Mustafa Guden. Effects of Compaction Pressure and Particle Shape on the Porosity and Compression Mechanical Properties of Sintered Ti6Al4V Powder Compacts for Hard Tissue Implantation [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2008 (85B): 547 – 555.
- [32] Nomura N, Kohama T. Mechanical Properties of Porous Ti-15Mo-5Zr-3Al Compacts Prepared by Powder Sintering [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2005 (25): 330 – 335.
- [33] Yuanyuan Yan, Jifeng Sun, Yong Han, *et al.* Microstructure and Bioactivity of Ca, P and Sr Doped TiO<sub>2</sub> Coating Formed on Porous Titanium by Micro-Arc Oxidation [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010 (205): 1 702 – 1 713.
- [34] Chunming Zou, Erlin Zhang, Mingwei Li, *et al.* Preparation, Microstructure and Mechanical Properties of Porous Titanium Sintered by Ti Fibres [J]. *J Mater Sci: Mater Med*, 2008 (19): 401 – 405.
- [35] Guo He, Ping Liu, Qingbiao Tan. Porous Titanium Materials with Entangled Wire Structure for Load-Bearing Biomedical Applications [J]. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 2012 (5): 16 – 31.
- [36] Li B Y, Rong L J, Li Y Y, *et al.* Synthesis of Porous Ni-Ti Shape-Memory Alloys by Self-Propagating High-Temperature Synthesis: Reaction Mechanism and Anisotropy in Pore Structure [J]. *Acta mater*, 2000 (48): 3 895 – 3 904.
- [37] Barrabés M, Sevilla P, Planell J A, *et al.* Mechanical Properties

- of Nickel-Titanium Foams for Reconstructive Orthopaedics[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2008 (28): 23–27.
- [38] Peter Heinl, Andreas Rottmair. Cellular Titanium by Selective Electron Beam Melting[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2007, 9(5): 360–364.
- [39] Peter Heinl, Carolin Körner, Robert F. Selective Electron Beam Melting of Cellular Titanium; Mechanical Properties[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10(9): 882–888.
- [40] Peter Heinl, Lenka Muller. Cellular Ti-6Al-4V Structures with Interconnected Macro Porosity for Bone Implants Fabricated by Selective Electron Beam Melting[J]. *Acta Biomaterialia*, 2008 (4): 1 536–1 544.
- [41] Xiang Li, Chengtao Wang. Fabrication and Characterization of Porous Ti6Al4V Parts for Biomedical Applications Using Electron Beam Melting Process[J]. *Materials Letters*, 2009 (63): 403–405.
- [42] Jayanthi Parthasarathy, Binil Starly. Mechanical Evaluation of Porous Titanium (Ti-6Al-4V) Structures with Electron Beam Melting (EBM) [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2010: 249–259.
- [43] Jayanthi Parthasarathy, Binil Starly, Shivakumar Raman. The Design for Additive Manufacture of Functionally Graded Porous Structures with Tailored Mechanical Properties for Biomedical Applications[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2011: 1–11.
- [44] Amer Inayat, Jan Schwerdtfeger. Periodic Open-Cell Foams: Pressure Drop Measurements and Modeling of an Ideal Tetrakaidecahedra Packing [J]. *Chemical Engineering Science*, 2011 (66): 2 758–2 763.
- [45] Amer Inayat, Hannsjorg Freund. Determining Specific Surface Area of Ceramic Foams: The Tetrakaidecahedra Model Revisited [J]. *Chemical Engineering Science*, 2011 (66): 1 179–1 188.
- [46] Murr L E, Gaytan S M. Next-Generation Biomedical Implants Using Additive Manufacturing of Complex, Cellular and Functional Mesh Arrays[J]. *Philosophical transactions of the royal society A*, 2010 (368), 1 999–2 032.
- [47] Murr L E, Amato K N. Microstructure and Mechanical Properties of Open-Cellular Biomaterials Prototypes for Total Knee Replacement Implants Fabricated by Electron Beam Melting[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2011: 1 396–1 411.
- [48] Murr L E, Gaytan S M. Additive Layered Manufacturing of Reticulated Ti-6Al-4V Biomedical Mesh Structures by Electron Beam Melting[C]// *25th Southern Biomedical Engineering Conference*. New York: IFMBE Proceedings, 2009(24): 23–28.
- [49] Dirk A Hollander, Matthias Von Walter. Structural, Mechanical and in Vitro Characterization of Individually Structured Ti-6Al-4V Produced by Direct Laser Forming [J]. *Biomaterials*, 2006 (27): 955–963.
- [50] Lewis Mullen, Robin C Stamp. Selective Laser Melting: a Regular Unit Cell Approach for the Manufacture of Porous, Titanium, Bone in-Growth Constructs, Suitable for Orthopedic Applications [J]. *Journal of Biomedical Materials Research-Part B: Applied Biomaterials*, 2009, 89(2): 325–334.
- [51] Lewis Mullen, Robin C Stamp. Selective Laser Melting: a Unit Cell Approach for the Manufacture of Porous Titanium Bone in-Growth Constructs for Orthopedic Applications. II. Randomized Structures[J]. *Journal of Biomedical Materials Research-Part B: Applied Biomaterials*, 2010, 92 (1): 178–188.
- [52] Stamp R, Fox P. The Development of a Scanning Strategy for the Manufacture of Porous Biomaterials by Selective Laser Melting [J]. *J Mater Sci: Mater Med*, 2009 (20): 1 839–1 848.
- [53] Patrick H Warke, Timothy Douglas. Rapid Prototyping: Porous Titanium Alloy Scaffolds Produced by Selective Laser Melting for Bone Tissue Engineering[J]. *Tissue Engineering: Part C Methods*, 2009, 15(2): 115–124.
- [54] Chia-Ying Lin, Tobias Wirtz. Structural and Mechanical Evaluations of a Topology Optimized Titanium Interbody Fusion Cage Fabricated by Selective Laser Melting Process [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2007: 272–279.
- [55] Fukuda A, Takemoto M. Osteoinduction of Porous Ti Implants with a Channel Structure Fabricated by Selective Laser Melting [J]. *Acta Biomaterialia*, 2011(7): 2 327–2 336.
- [56] Gorny B, Niendorf T. In Situ Characterization of Deformation and Failure Behavior of Non-Stochastic Porous Structures Processed by Selective Laser Melting [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011(528): 7 962–7 967.
- [57] Van Bael S, Kerckhofs G. Micro-CT-Based Improvement of Geometrical and Mechanical Controllability of Selective Laser Melted Ti6Al4V Porous Structures[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011(528): 7 423–7 431.
- [58] Deepak K Pattanayak, Fukuda A. Bioactive Ti Metal Analogous to Human Cancellous Bone: Fabrication by Selective Laser Melting and Chemical Treatments[J]. *Acta Biomaterialia*, 2011(7): 1 398–1 406.
- [59] Yadroitsev I, Bertrand Ph, Smurov I. Parametric Analysis of the Selective Laser Melting Process [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(19): 8 064–8 069.
- [60] Yadroitsev I, Shishkovsky I. Manufacturing of Fine-Structured 3D Porous Filter Elements by Selective Laser Melting[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(10): 5 523–5 527.
- [61] Shen Y, Mckown S. The Mechanical Properties of Sandwich Structures Based on Metal Lattice Architectures[J]. *Journal of Sandwich Structures and Materials*, 2010, 12 (2): 159–180.
- [62] Zheng Yufeng(郑玉峰), Li Li(李莉). *Biological Medical Materials*(生物医用材料学)[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2005.
- [63] Lu Gan, Robert Pilliar. Calcium Phosphate Sol-Gel-Derived Thin Films on Porous-Surfaced Implants for Enhanced Osteoconductivity.

- Part I: Synthesis and Characterization [J]. *Biomaterials*, 2004 (25): 5 303 – 5 312.
- [64] Lu Gan, Jian Wang. Calcium Phosphate Sol-Gel-Derived Thin Films on Porous-Surfaced Implants for Enhanced Osteoconductivity Part II: Short-Term in Vivo Studies [J]. *Biomaterials*, 2004 (25): 5 313 – 5 321.
- [65] Lu Gan, Jian Wang, Robert M. Evaluating Interface Strength of Calcium Phosphate Sol-Gel-Derived Thin Films to Ti-6Al-4V Substrate [J]. *Biomaterials*, 2005 (26): 189 – 196.
- [66] Takeuchi M, Abe Y. Acid Pretreatment of Titanium Implants [J]. *Biomaterials*, 2003 (24): 1 821 – 1 827.
- [67] Wang C X, Wang M, Zhou X. Nucleation and Growth of Apatite on Chemically Treated Titanium Alloy: an Electrochemical Impedance Spectroscopy Study [J]. *Biomaterials*, 2003 (24): 3 069 – 3 077.
- [68] Wen H B, Wolke J G C. Fast Precipitation of Calcium Phosphate Layers on Titanium Induced by Simple Chemical Treatments [J]. *Biomaterials*, 1997 (18): 1 471 – 1 478.
- [69] Lenka Jonasova, Frank A Muller. Biomimetic Apatite Formation on Chemically Treated Titanium [J]. *Biomaterials*, 2004 (25): 1 187 – 1 194.
- [70] Pamela Habibovic, Jiaping Li. Biological Performance of Uncoated and Octacalcium Phosphate-Coated Ti6Al4V [J]. *Biomaterials*, 2005, 26: 23 – 36.
- [71] Taeseong Kim, Masahiko Suzuki. Enhancement of Bone Growth in Titanium Fiber Mesh by Surface Modification with Hydrogen Peroxide Solution Containing Tantalum Chloride [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials*, 2003, 64B(1): 19 – 26.
- [72] Xiao-Bo Chen, Yun-Cang Li. Influence of Calcium ion Deposition on Apatite-Inducing Ability of Porous Titanium for Biomedical Applications [J]. *Acta Biomaterialia*, 2009 (5): 1 808 – 1 820.
- [73] Liang FH, Zhou L, Wang KG. Apatite Formation on Porous Titanium by Alkali and Heat-Treatment [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 165(2): 133 – 139.
- [74] Liang Fanghui (梁芳慧), Wang Keguang (王克光), Zhou Lian (周 廉). 利用预钙化处理提高碱热处理多孔钛的表面生物活性 [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2004, 33(10): 1 013 – 1 017.
- [75] Liang Fanghui (梁芳慧), Wang Keguang (王克光), Zhou Lian (周 廉). 不同过饱和钙化溶液中多孔钛表面磷灰石层的形成 [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2004, 33(2): 166 – 170.
- [76] Fujibayashi S, Neo M. Osteoinduction of Porous Bioactive Titanium Metal [J]. *Biomaterials*, 2004, 25(3): 443 – 450.
- [77] Takemoto M, Fujibayashi S. Mechanical Properties and Osteoconductivity of Porous Bioactive Titanium [J]. *Biomaterials*, 2005, 26(30): 6 014 – 6 023.
- [78] Mitsuru Takemoto, Shunsuke Fujibayashi. Osteoinductive Porous Titanium Implants: Effect of Sodium Removal by Dilute HCl Treatment [J]. *Biomaterials*, 2006(27): 2 682 – 2 691.
- [79] Ankur Raval, Animesh Choubey. Development and Assessment of 316LVM Cardiovascular Stents [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004(386): 331 – 343.
- [80] Shirkanzadeh M. Bioactive Calcium Phosphate Coatings Prepared by Electrodeposition [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1991 (10): 1 415 – 1 417.
- [81] Qiyi Zhang, Yang Leng, Renlong Xin. A Comparative Study of Electrochemical Deposition and Biomimetic Deposition of Calcium Phosphate on Porous Titanium [J]. *Biomaterials*, 2005 (26): 2 857 – 2 865.
- [82] Sun Jifeng, Han Yong, Cui Kai. Microstructure and Apatite-Forming Ability of MAO-Treated Porous Titanium [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(17): 4 248 – 4 256.
- [83] Yong Han, Jianhong Zhou. A Multi-Scaled Hybrid Orthopedic Implant: Bone ECM-Shaped Sr-HA Nanofibers on the Microporous Walls of a Macroporous Titanium Scaffold [J]. *Nanotechnology*, 2011 (22): 275 603.

## 网格钛卷：新型医疗植入材料

最近，来自美国、日本和韩国的科学家们发展了一种新的方法来制备具有三维微结构的钛材料。他们首先利用打印的方法制备两层氢化钛的网格，然后将网格卷成圆柱体，并通过部分真空烧结将它还原成钛。该方法使我们对材料的形状，几何尺寸的控制具有更高的灵活性。研究人员们利用这一技术制备了网格钛卷，并对其微结构和机械性能进行了表征。其中打印用的墨水是由氢化钛粉末和一种共聚物组成。研究人员对热处理前后钛卷的重量、直径和高度进行了测量，来计算材料的孔隙度。他们还对材料进行了单轴压缩试验，测定了材料的应变和硬度。

实验结果表明这种网格结构获得了非常好的刚性，硬度和塑性配合。正交的双层网格很好地被烧结在一起。在各层的钛纤维上均可以观察到微孔。随着粉末的颗粒尺寸减小，它的烧结性能提高，同时孔隙度也降低。

研究人员表示这种新的制备方法不仅适用于钛金属，还可以推广到其它金属，甚至可烧结的陶瓷材料，例如氧化物，来制备陶瓷卷。

(来源：Materials Views)