

# 脱合金制备纳米多孔金属在植入领域研究进展

李仲杰<sup>1</sup>, 董安平<sup>1,2</sup>, 杜大帆<sup>1</sup>, 许浩<sup>1</sup>, 张婷<sup>1</sup>,  
邢辉<sup>1</sup>, 祝国梁<sup>1</sup>, 孙宝德<sup>1,2</sup>

(1. 上海交通大学材料科学与工程学院 上海市先进高温材料及其精密成形重点实验室, 上海 200240)

(2. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

**摘要:** 纳米多孔金属因其特殊的结构带来的优异性能, 在催化和能源等领域得到了广泛的应用。在医用植入领域, 具有微/纳米尺度双连续多孔结构的仿生材料也逐渐引起重视, 但目前传统的成型工艺很难实现该类结构的制备。近年来, 由于纳米多孔金属与人体骨骼中的多孔结构类似且具有良好的综合性能, 开始被尝试引入医用植入领域以获得新型金属植入材料。现有研究发现, 纳米多孔结构的金属材料在力学与生物学上均有着相对较好的性能表现, 故在植入领域有着极大的应用潜力。聚焦于脱合金制备纳米多孔金属, 系统综述了该类纳米多孔金属在植入领域的研究进展。首先介绍了常见的金属植入材料, 然后重点阐述了脱合金法制备纳米多孔金属植入材料的具体制备工艺, 并基于所制备的纳米多孔金属具有的结构特征列举了该类结构金属在植入领域的具体应用形式, 最后对纳米多孔金属在植入领域的发展前景进行了展望。

**关键词:** 脱合金; 纳米多孔; 制备工艺; 应用形式; 金属植入材料; 研究进展

**中图分类号:** O646.6    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1674-3962(2023)04-0304-10

**引用格式:** 李仲杰, 董安平, 杜大帆, 等. 脱合金制备纳米多孔金属在植入领域研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(4): 304-313.

LI Z J, DONG A P, DU D F, *et al.* Research Progress of Nanoporous Metal Prepared by Dealloying in Implantation Field[J]. Materials China, 2023, 42(4): 304-313.

## Research Progress of Nanoporous Metal Prepared by Dealloying in Implantation Field

LI Zhongjie<sup>1</sup>, DONG Anping<sup>1,2</sup>, DU Dafan<sup>1</sup>, XU Hao<sup>1</sup>, ZHANG Ting<sup>1</sup>,  
XING Hui<sup>1</sup>, ZHU Guoliang<sup>1</sup>, SUN Baode<sup>1,2</sup>

(1. Shanghai Key Laboratory of Advanced High-temperature Materials and Precision Forming, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(2. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** Nanoporous metals have been widely used in many fields containing catalysis and energy owing to their unique structural characteristics. In medical implant field, the biomimetic materials with bicontinuous porous structure at the micro/nanoscale have attracted much attention, but the traditional forming methods are hard to achieve this structure. In recent years, due to the excellent performance and similarity with the porous structure in human bones, nanoporous metals have been introduced into the implant to obtain new metallic implant materials. Previous studies have found that metallic implant materials with nanoporous structure exhibit relatively good performance in mechanics and biology, and have great application potential in the field of implantation. In this work, the research status of the nanoporous metals prepared by dealloying techniques for implantation application is systematically reviewed. Firstly, the common metallic implant materials are introduced, then the basic preparation techniques and specific application forms of nanoporous metallic implant materials prepared by the dealloying method are emphatically described, and finally, their development prospects is discussed as well.

**Key words:** dealloying; nanoporous; preparation technology; application form; metallic implant materials; research progress

收稿日期: 2021-03-09    修回日期: 2021-08-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52071205, 51871152);  
上海交通大学“深蓝计划”基金面上项目(SL2020MS019)

第一作者: 李仲杰, 男, 1993 年生, 博士研究生

通讯作者: 董安平, 男, 1977 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: apdong@sjtu.edu.cn

邢辉, 女, 1982 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: xinghui@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202103007

## 1 前言

金属植入材料作为最常见的生物材料之一, 一直以来凭借其优异的综合性能在医用植入领域有着极为广泛的应用。但近年来的临床试验发现, 在植入服役过程中, 临床常用金属植入材料仍存在着诸如微毒性合金元素带来的安全隐患, 植入零件尺寸和结构的适配性低以及植入物与组织之间的界面结合性稍差等问题<sup>[1, 2]</sup>。伴随着患者对术后生活质量要求的提升, 金属植入材料的革新变得尤为重要, 近年来, 新型临床植入材料的个性化、仿生化与功能化设计逐渐成为本领域的研究热点。

基于此背景, 在能源与催化等领域已经得到广泛应用的纳米多孔结构, 由于较高的比表面积、优异的通透性、特殊的表面效应以及与人体骨骼类似的结构特征, 使得该结构在诸如牙种植体、脊柱与关节植入等金属植入材料领域也具有巨大的应用前景<sup>[3-6]</sup>。脱合金法是目前纳米多孔金属常见的制备方法之一, 其相关研究也较为完善。本文聚焦于脱合金法制备纳米多孔金属的研究现状, 详细介绍了纳米多孔金属植入材料的具体制备工艺与应用方式, 并提出其未来发展趋势。

## 2 常见金属植入材料

金属植入材料一般需要具有较好的生物相容性, 符合其植入环境要求的耐蚀性与综合力学性能, 大致可分为不可降解植入物与可降解植入物(图1)<sup>[1, 2, 7-9]</sup>。其中, 不可降解植入物一般包括不可降解类块状非晶合金、Ta及Ta合金、Zr合金、Ti及Ti合金、不锈钢与Co基合金等, 可降解植入物则大致可分为Zn及Zn合金、Mg及Mg合金、Fe及Fe合金以及针对可降解性质设计出的可降解类块状非晶合金。

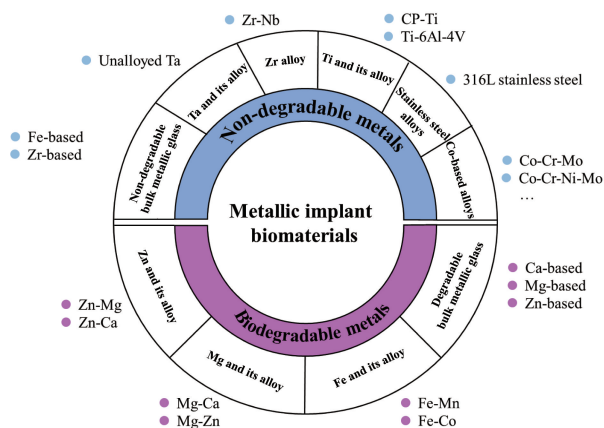


图1 常见金属植入材料分类<sup>[1, 2, 7-9]</sup>

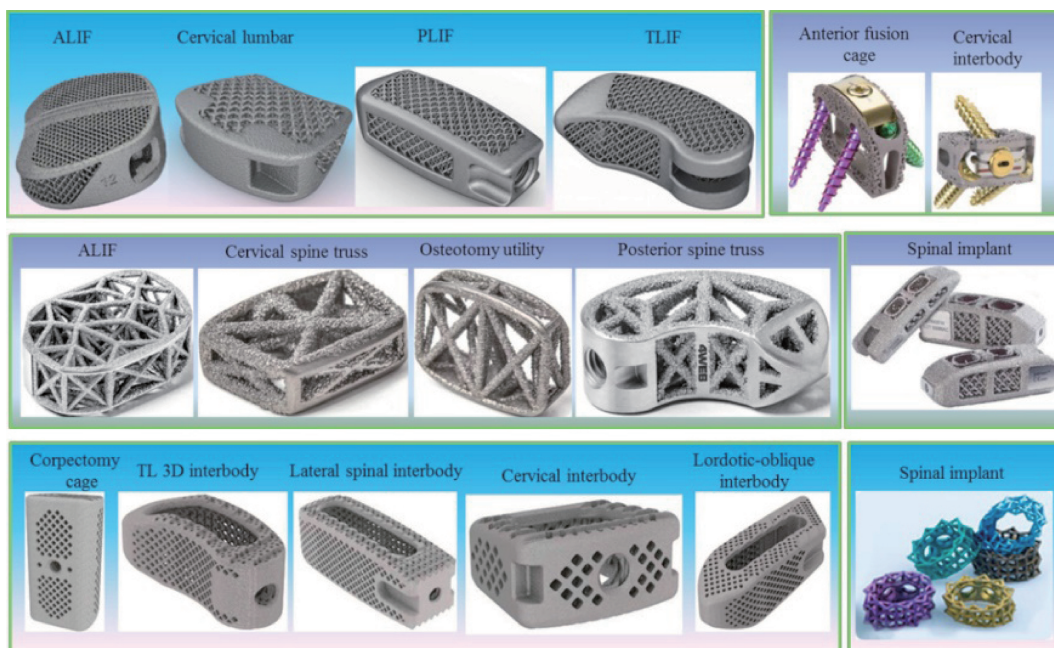
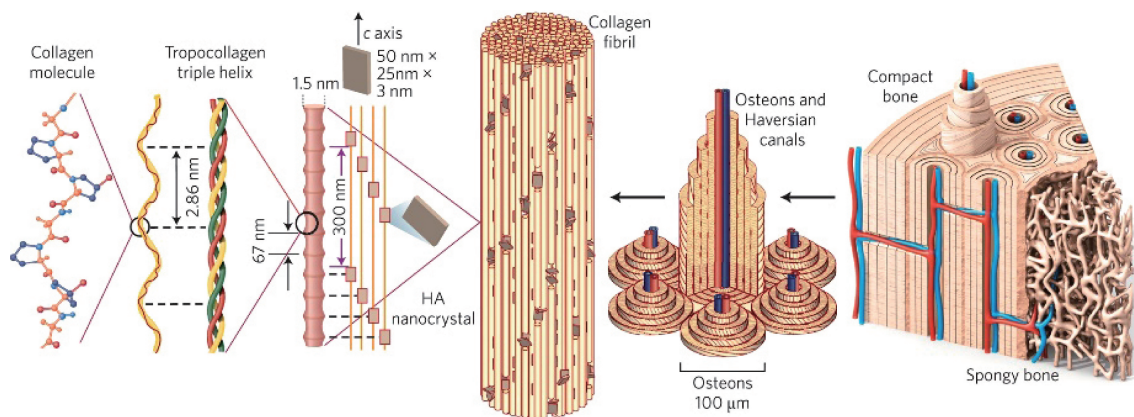
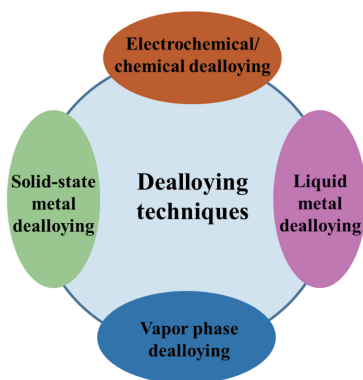
Fig. 1 Classification of the common metallic implant materials<sup>[1, 2, 7-9]</sup>

随着医疗技术的发展, 部分传统金属植入材料难以满足临床需求, 因此金属植入材料仍需要不断革新。这种革新主要包括两个方面: 一方面, 开发新成分合金; 另一方面, 发展以金属增材制造技术为代表的新型金属植入材料的成型工艺, 构建新结构。以Ti及Ti合金为例, CP-Ti与Ti-6Al-4V(TC4)作为长期应用于临床的金属植入材料, 由于该植入材料较之人体骨骼相对高的弹性模量所引起的“应力屏蔽”效应使得人们开始寻求降低Ti合金弹性模量的方法<sup>[10]</sup>。目前通过成分设计降低Ti合金弹性模量的方法主要为加入无生物毒性的 $\beta$ 稳定元素, 如Ta, Mo, Nb等, 辅之以Zr等对Ti合金有强化作用的偏中性元素, 进而设计出以Ti-Nb、Ti-Mo和Ti-Ta系为代表的低模高强的新型 $\beta$ 型Ti合金<sup>[11]</sup>。此外, 随着金属增材制造技术的快速发展, 以激光选区熔化(selective laser melting, SLM)、电子束选区熔融(electron beam selective melting, EBSM)等为代表的金属植入材料增材制造技术开始成为研究热点。通过该类技术, 可设计出具有不同结构单元的点阵/多孔结构(图2)来仿生人体骨骼, 进而实现低弹性模量的仿生功能化打印产品的生产, 近年来该类技术已被应用于植入领域<sup>[12-16]</sup>。

但由于目前金属增材制造技术在加工精度上的限制, 因此所制备出的点阵材料的结构单元存在尺寸限制, 尤其是在亚微米级别多孔材料制备上受限于激光光斑直径等问题而难以完成<sup>[17]</sup>。人体松质骨中存在着诸多纳米/微米级别的多孔结构(图3), 该结构在人体功能运转过程中具有重要的作用<sup>[18]</sup>。基于此, 纳米多孔金属凭借其特有的结构特性逐步被科研工作者们尝试引入到金属植入物中。

## 3 脱合金法构建纳米多孔金属植入材料的制备工艺

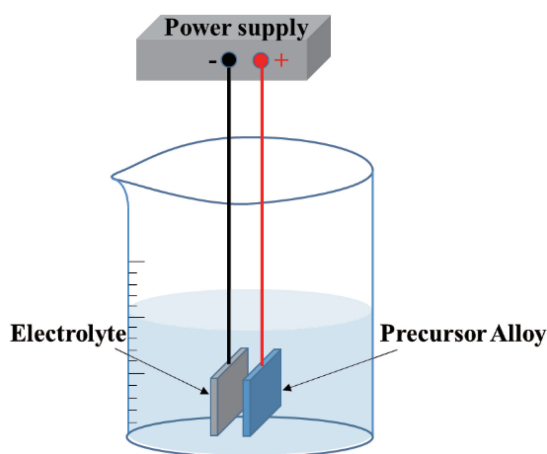
脱合金法, 又称去合金化法, 是目前制备纳米多孔金属最常用的方法之一。其主要原理是利用各组元之间的活泼性差异, 在特定腐蚀介质下选择性地腐蚀活泼性高的组元(相), 而合金中剩余的组元(相)则发生扩散并自组装成相互贯通的纳米多孔结构<sup>[19-22]</sup>。制备纳米多孔金属所需要的前驱体在满足组元(相)之间存在明显差异性的同时, 活泼组元(相)的含量也需要达到阈值。此外, 目前研究结果表明, 对于不同组元体系的前驱体, 形成纳米多孔结构需要满足的具体临界条件也存在差异。纳米多孔金属植入材料常见的脱合金制备方法包括电化学/化学脱合金、液态金属脱合金、固态金属脱合金与气相脱合金(见图4)<sup>[23, 24]</sup>。

图 2 TC4 点阵结构植入物<sup>[15]</sup>Fig. 2 Examples of TC4 lattice implants<sup>[15]</sup>图 3 骨骼中的分级结构<sup>[18]</sup>Fig. 3 Hierarchical structure of the bone<sup>[18]</sup>图 4 脱合金法制备纳米多孔金属的制备工艺<sup>[23, 24]</sup>Fig. 4 Preparation techniques of nanoporous metal by dealloying<sup>[23, 24]</sup>

### 3.1 电化学/化学脱合金

电化学/化学脱合金主要是利用前驱体合金中组元(相)间存在的电位差, 该技术在制备纳米多孔 Au, Pt, Cu, Ni 和 Pd 等中有着诸多应用<sup>[24]</sup>。反应中, 将前驱体合金置入适合的腐蚀液(电解质)中, 腐蚀电位低的组元(相)会被选择性地腐蚀掉, 而电位高的组元(相)则会在腐蚀溶液中保留并自发形成纳米多孔结构。该反应的腐蚀过程根据具体体系不同, 可以通过自发反应触发进行(化学脱合金), 也可以通过施加外部电流的方法进行(电化学脱合金, 图 5)<sup>[24]</sup>。例如, 李亚宁等<sup>[25]</sup>采用 0.4 mm 厚度的 TC4 薄片作为前驱体、NaOH 溶液作为腐蚀溶液, 通过电化学脱合金成功制备了纳米多孔结构。



图5 电化学脱合金工艺示意图<sup>[24]</sup>Fig. 5 Schematic diagram of electrochemical dealloying<sup>[24]</sup>

此外,通过改变前驱体成分、优化脱合金工艺参数以及后续热处理等工艺可有效调控所制备的纳米多孔金属的结构特征。但较之其他脱合金工艺,该工艺在金属植入材料中应用的相关报道仍相对较少。

### 3.2 液态金属脱合金

液态金属脱合金作为近年来新兴的纳米多孔金属制备方法,可用于制备 Ti, Co, Fe 等纳米多孔金属,其中已报道的常见的金属植入材料体系见表 1。液态金属脱合金的前驱体与腐蚀介质的选取原理主要需考虑组元之间的混合焓<sup>[26]</sup>。在选择前驱体合金体系过程中,若想获得纳米多孔 A,选择 B 作为前驱体腐蚀组元, C 作为腐蚀金属液,有文献指出,在 Ti 合金体系中,需要满足 BC 混合焓为负, AC 混合焓为正, AB 混合焓为负<sup>[27]</sup>。但根据现有研究成果发现,对于诸如 Nb-Ti/Cu、Ta-Ti/Cu 等合金体系, AB 之间并不存在绝对的 AB 混合焓小于 0 的关系<sup>[28, 29]</sup>。

表 1 通过液态金属脱合金制备的常见纳米多孔金属植入材料

Table 1 Common nanoporous metallic implant materials prepared by liquid metal dealloying

| Alloy system | Precursor alloy/at%  | Dealloying medium                       | Porous metal                          | Ref. |
|--------------|--|---|---------------------------------------|------|
| Ti           | Ti <sub>30</sub> Cu <sub>70</sub>  | Mg+HNO <sub>3</sub>                     | Ti                                    | [30] |
| Ti           | Ti <sub>x</sub> Cu <sub>100-x</sub> (x = 20, 30, 40)   | Mg+HNO <sub>3</sub>                     | Ti                                    | [31] |
| Ti           | Ti <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub>  | Mg+HNO <sub>3</sub>                     | Ti/Ti-Mg composite                    | [32] |
| Ti           | Ti <sub>x</sub> Zr <sub>x</sub> Cu <sub>100-2x</sub> (x = 15, 20, 25, 30),<br>Ti <sub>x</sub> Zr <sub>40-x</sub> Cu <sub>60</sub> (x = 10, 20, 30)         | Mg+HNO <sub>3</sub>                     | Ti-Zr                                 | [27] |
| Ti           | Ti <sub>22.3</sub> Nb <sub>7.7</sub> Cu <sub>70</sub>  | Mg+HNO <sub>3</sub>                     | Ti-Nb                                 | [31] |
| Ti           | Ti <sub>27.2</sub> Nb <sub>3.0</sub> Cu <sub>69.8</sub>  | Mg+HNO <sub>3</sub>                     | Ti-Nb                                 | [33] |
| Ti           | Ti <sub>29.2</sub> Fe <sub>3.9</sub> Cu <sub>66.9</sub>  | Mg+HNO <sub>3</sub>                     | Ti-Fe                                 | [33] |
| Ti           | Ti <sub>x</sub> Hf <sub>40-x</sub> Cu <sub>60</sub> (x = 20, 25, 30)   | Mg+HNO <sub>3</sub>                     | Ti-Hf                                 | [34] |
| Ti           | Ti <sub>47.5</sub> Mo <sub>2.5</sub> Cu <sub>50</sub>  | Mg+HNO <sub>3</sub>                     | Ti-Mo                                 | [35] |
| Ti           | (Ti <sub>0.847</sub> Zr <sub>0.056</sub> Cr <sub>0.098</sub> ) <sub>20</sub> Cu <sub>80</sub>  | Mg/Mg-Ca+HNO <sub>3</sub>               | Ti-Zr-Cr                              | [36] |
| Ti           | TiAl <sub>10.52</sub> Nb <sub>3.56</sub>   | Mg+HNO <sub>3</sub>                     | Ti-Al-Nb (surface modification)       | [37] |
| Ta           | Ti <sub>85</sub> Ta <sub>15</sub>  | Cu, Cu-Ag and Cu-Ag-Bi+HNO <sub>3</sub> | Ta                                    | [29] |
| Ta           | Ta <sub>40</sub> Ti <sub>60</sub> , Ta <sub>40</sub> Ti <sub>57</sub> Si <sub>3</sub>  | Cu+CuCl <sub>2</sub> /HCl solution      | Ta/Ta+Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | [28] |
| Nb           | Nb <sub>x</sub> Ti <sub>100-x</sub> (x = 30, 40),<br>Nb <sub>30</sub> Ti <sub>67</sub> Si <sub>3</sub> , Nb <sub>40</sub> Ti <sub>57</sub> Si <sub>3</sub> | Cu+CuCl <sub>2</sub> /HCl solution      | Nb/Nb+Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | [28] |
| Nb           | Nb <sub>25</sub> Ni <sub>75</sub> , Nb <sub>40</sub> Ni <sub>60</sub>  | Mg+HNO <sub>3</sub>                     | Nb                                    | [38] |
| Zr           | Cu <sub>47.5</sub> Zr <sub>47.5</sub> Al <sub>5</sub>  | Mg+HNO <sub>3</sub>                     | Zr                                    | [31] |
| Co           | CoCr <sub>28</sub> Mo <sub>6</sub> Mn <sub>0.6</sub> Si <sub>0.4</sub> N <sub>0.2</sub> (unknown)  | Zn+HCl                                  | Co-Cr-Mo-(Zn) (surface modification)  | [39] |
| Co           | Equiatomic CrCoNi  | Bi+HNO <sub>3</sub>                     | Co-Cr                                 | [40] |
| Mg           | Ti <sub>41</sub> Ta <sub>9</sub> Cu <sub>50</sub>  | Mg+HF                                   | Mg                                    | [41] |
| Fe           | Fe <sub>47.3</sub> Ni <sub>30.1</sub> Cr <sub>21.2</sub> Si <sub>0.8</sub> Ti <sub>0.6</sub>   | Mg+HNO <sub>3</sub>                     | Ferritic stainless steel              | [42] |
| Fe           | (Fe <sub>0.8</sub> Cr <sub>0.2</sub> ) <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> (x = 30, 50, 70)   | Mg+HNO <sub>3</sub>                     | Fe-Cr                                 | [43] |
| Fe           | Fe <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>  | Mg+HNO <sub>3</sub>                     | Fe                                    | [44] |
| Fe           | Fe <sub>30</sub> Ni <sub>70</sub>  | Mg                                      | Fe-Mg composite                       | [45] |
| Fe           | FeMn <sub>30.53</sub>  | Zn+HCl, KNO <sub>3</sub> , citric acid  | Fe-Mn (surface modification)          | [46] |



本文以 Ti 合金为例, 简要介绍了液态金属脱合金的具体流程, 常见的钛合金前驱体合金元素及其与腐蚀金属间的混合焓见图 6<sup>[26, 27]</sup>。若需制备纳米多孔 Ti, 则前驱体一般选择 Cu 作为腐蚀组元, 液态 Mg 作为腐蚀金属, 由于 Ti-Mg 之间的混合焓为正, 而 Cu-Mg 之间的混合焓为负, 因此在液态 Mg 中, Cu 会被 Mg 选择性地腐蚀掉,

剩余的 Ti 则会通过扩散自发与 Mg 形成双连续的纳米多孔结构复合材料; 随后将前驱体合金从液态 Mg 中取出, 置于  $\text{HNO}_3$  溶液中将 Mg 选择性地腐蚀掉后就会形成相互连通的纳米多孔 Ti, 具体操作流程见图 7<sup>[27]</sup>。前驱体的成分与液态金属脱合金温度会对纳米多孔结构产生影响。受限于腐蚀金属的熔点, 液态金属脱合金过程中反

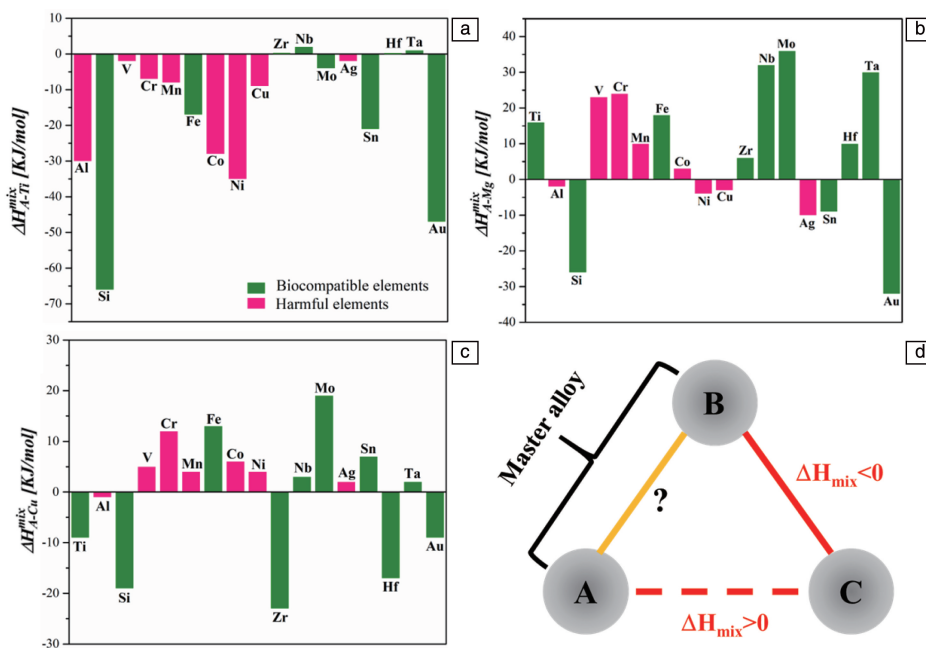


图 6 液态金属脱合金制备 Ti 合金体系中常见元素间混合焓<sup>[26, 27]</sup>: (a) 组元与 Ti 之间的混合焓, (b) 组元与 Mg 之间的混合焓, (c) 组元与 Cu 之间的混合焓; Ti 合金前驱体进行液态金属脱合金过程混合焓原理图 (d)

Fig. 6 Mixing enthalpy of liquid metal dealloying in Ti alloys<sup>[26, 27]</sup>: (a) mixing enthalpy between component and Ti, (b) mixing enthalpy between component and Mg, (c) mixing enthalpy between component and Cu; mixing enthalpy principle diagram of Ti alloy precursor during liquid metal dealloying (d)

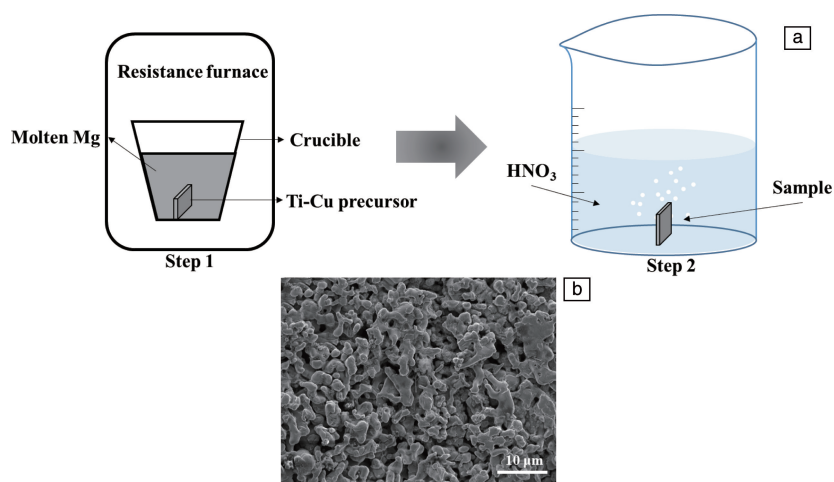


图 7 采用 Mg 熔体进行液态金属脱合金与通过硝酸溶液腐蚀残留的 Mg 制备纳米多孔 Ti 合金工艺路线图 (a)<sup>[27]</sup>; 作者课题组采用液态金属脱合金制备的纳米多孔 Ti-15Zr (质量百分数) 合金 (b)

Fig. 7 Schematic illustration of preparing nanoporous Ti alloy by liquid metal dealloying in molten Mg alloys and removing the residual Mg by  $\text{HNO}_3$  (a)<sup>[27]</sup>; nanoporous Ti-15Zr (wt%) alloy prepared by liquid metal dealloying (b)

应温度一般较高, 这易导致纳米多孔金属产生韧带粗化, 从而可能影响合金因纳米多孔结构产生的特殊物理化学性质。基于此, Song 等<sup>[29]</sup>提出可以通过设计新型低熔点腐蚀金属的方法来降低纳米多孔金属的韧带粗化, 并设计出了可以在  $\text{Ti}_{60}\text{Ta}_{40}$  (质量百分数) 前驱体合金中应用的低熔点腐蚀金属  $\text{Cu}_{28}\text{Ag}_{72}$  与  $\text{Cu}_{20}\text{Ag}_{40}\text{Bi}_{40}$  (质量百分数), 该方法有效抑制了液态金属脱合金过程中的韧带粗化。

### 3.3 固态金属脱合金

固态金属脱合金的原理与液态金属脱合金类似, 但由于其脱合金温度相对较低, 反应扩散速率一般较慢, 然而得益于较低的反应温度, 固态金属脱合金制备的纳米多孔金属的韧带尺寸一般较小。由于扩散反

应速度限制, 使得固态金属脱合金更适合于表面纳米多孔材料或纳米多孔薄膜的制备。Wada 等<sup>[47]</sup>构建了成分为  $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{50}\text{Ni}_{50}$  (原子百分数) 的前驱体, 通过与 Mg 进行固态金属脱合金, 成功地制备了韧带宽度小于 200 nm 的表面纳米多孔结构, 具体流程图见图 8。Zhang 课题组<sup>[48, 49]</sup>设计了成分分别为  $\text{Ti}_{30}\text{Cu}_{70}$  和  $(\text{TiMo}_{15})_{1-x}\text{Cu}_x$  ( $x=50, 60, 70, 80$ , 原子百分数) 的前驱体合金, 并采用 Mg 粉包裹进行放电等离子烧结的固态金属脱合金方法, 成功实现了纳米多孔 Ti 与 Ti-Mo 合金的制备。Zhao 等<sup>[50]</sup>则通过先制备  $\text{NiFe}_{50}$  与 Mg 双层薄膜, 后采用固态金属脱合金的方法成功制备出了具有双连续结构的  $\text{Fe-Mg}_x\text{Ni}$  薄膜, 同时有效避免了韧带粗化。

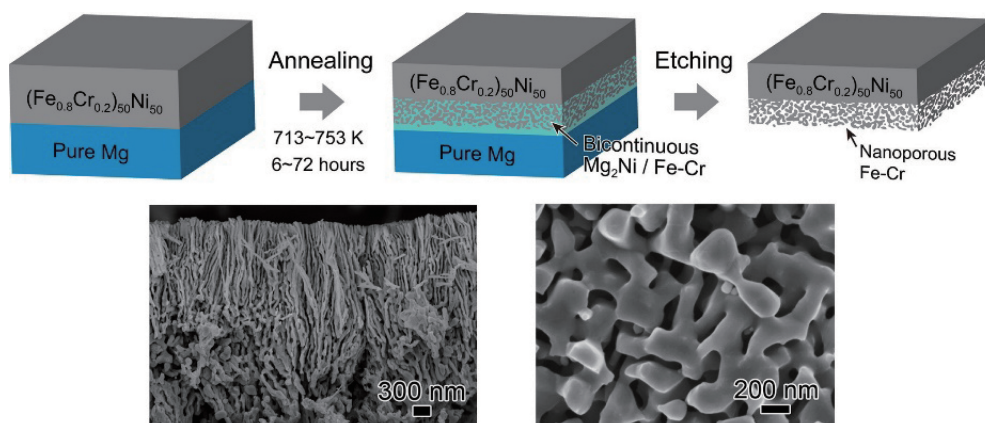


图8 固态金属脱合金制备纳米多孔 FeCo 合金原理图及其微观形貌<sup>[47]</sup>

Fig. 8 Schematic diagram for fabricating the nanoporous FeCo alloy by solid-state metal (interfacial) dealloying and its micro morphology<sup>[47]</sup>

### 3.4 气相脱合金

与液/固态金属脱合金不同, 气相脱合金主要是利用合金组元的蒸汽压力差来选择性地气化前驱体合金中的某一组元, 剩下的组元则通过扩散形成纳米多孔结构<sup>[51]</sup>。Chen 课题组<sup>[23, 51]</sup>首先通过电弧熔炼结合后续熔体纺丝的方法制备了  $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$ 、 $\text{Ge}_{20}\text{Zn}_{80}$ 、 $\text{Ge}_{30}\text{Zn}_{70}$ 、 $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$  (原子百分数) 等前驱体合金, 之后采用高真空度下热处理的方法进行了气相脱合金实验(图9), 成功制备了纳米多孔 Ge 与 Co, 该方案可以实现资源回收, 并且可推广到其他合金体系中。此外, Adamek 课题组<sup>[52]</sup>与作者课题组<sup>[53]</sup>的研究表明, 通过将 Ti 粉与少量 Mg 粉进行机械合金化可以促使 Mg 固溶进 Ti 合金基体, 粉末后续烧结过程中较高的温度会促使 Mg 挥发而形成具有纳米孔隙的 Ti 合金, 但目前的工作中 Ti 合金中 Mg 的含量相对较低, 因此无法形成连续的纳米多孔结构, 而进一步提升 Mg 含量能否成功制备出纳米多孔 Ti 合金有待进一步验证。

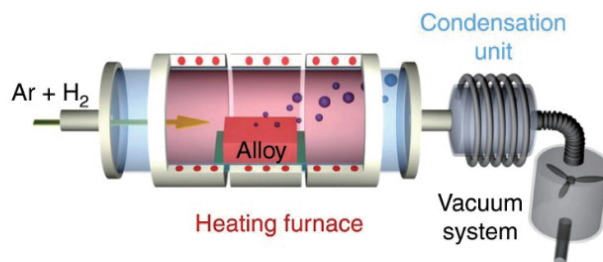


图9 气相脱合金原理图<sup>[51]</sup>

Fig. 9 Schematic diagram of vapor phase dealloying<sup>[51]</sup>

## 4 纳米多孔金属植入材料的应用形式

目前公开报道的文献中, 纳米多孔结构在金属植入材料中的主要应用形式包括纳米多孔块体植入物、纳米多孔基复合材料以及纳米多孔结构表面改性。

### 4.1 纳米多孔块体植入物

鉴于纳米多孔金属特殊的结构特性及其在金属植入领域中的良好前景, 人们开始考虑制备纳米多孔块体金

属,并逐步探索作为临床常用植入物替代品的可能性。其中,Okulov 团队<sup>[27, 33, 34]</sup>通过混合熔设计定律,成功制备了 Ti-Zr、Ti-Hf、Ti-Fe、Ti-Nb 等纳米多孔块体金属,该系列块体金属均具有较好的压缩性能。其中在纳米多孔 Ti-Zr 合金的相关研究中发现,通过调控前驱体合金中的 Cu 含量,可以有效地改善纳米多孔结构的孔隙率,并可通过控制液态金属脱合金的温度实现对纳米多孔结构的韧带宽度在有限范围内的调节,进而实现材料性能的调控。对于可降解金属,Okulov 团队<sup>[41]</sup>采用成分为  $\text{Ti}_{41}\text{Ta}_9\text{Cu}_{50}$  的合金作为前驱体,通过先采用液态 Mg 金属脱合金,后使用 HF 溶液将 Ti 选择性腐蚀掉的方法成功制备了纳米多孔 Mg。此外,有研究表明,通过设计成分为 Fe-Cr-Ni 的前驱体或采用类似成分的 Incoloy 800 高温合金,利用液态金属 Mg 进行脱合金,可以制备出纳米多孔 Fe 基合金<sup>[42-44]</sup>。但如前文所述,由于液态金属脱合金过程中的脱合金温度需大于腐蚀金属熔点,这易造成韧带粗化,进而可能会影响材料整体性能。尽管人们不断通过各种途径降低脱合金温度来减少纳米多孔韧带粗化程度,但改善后的纳米多孔块体金属的相关性能仍少见报道。

#### 4.2 纳米多孔基复合材料

液/固态金属脱合金过程中,作为腐蚀剂的金属会填充于纳米多孔结构的孔隙中,这易形成双连续的金属/金属纳米多孔复合材料<sup>[54]</sup>。这种新型结构为两种互不相溶的金属提供了一种制备复合材料的思路。基于该思路,Okulov 团队<sup>[32, 45]</sup>通过液态金属脱合金方法成功制备出了具有双连续结构的 Ti-Mg 与 Fe-Mg 复合材料,该材料由于含有较细的结构单元,因此呈现出相对较高的综合力学性能,在生物植入领域具有较好的应用前景。此外,纳米多孔金属的孔隙通常具有高连通性,因此科研工作者们开始尝试向纳米多孔金属孔隙中填充一些具有特殊生物功能的材料,进而实现新型复合材料的构建。最初有研究发现,在纳米多孔 Au 中填充环氧树脂可以制备出一种新型金属/聚合物纳米复合材料,金属结构通过相互连通的网络进行强化,且该材料具有较好的延展性<sup>[55]</sup>。而针对于 Ti 合金植入物,近年来人们也通过类似工艺,向纳米多孔 Ti、Zr、Ti-Zr、Ti-Nb、Ti-Hf 等合金中填充环氧树脂,获得了弹性模量与骨骼相匹配的复合材料,并且该类材料有着较好的力学性能<sup>[31, 34]</sup>。

#### 4.3 纳米多孔结构表面改性

通常情况下,脱合金过程中造成的腐蚀深度有限,因此该方法所能制备的纳米多孔块体材料在尺寸上会受到一定限制。若将纳米多孔结构引入到合金表面进行表面改性处理,则可以在充分利用纳米多孔结构高比表面积的同时有效地规避纳米多孔金属可能存在的力学性能

缺陷。基于该思路,Stanciu 课题组<sup>[46]</sup>通过渗锌、腐蚀、粗化、二次腐蚀的脱合金方法对前驱体  $\text{FeMn}_{30}$  (质量百分数)进行表面脱合金改性,并系统研究了工艺参数对其表面形貌的影响,结果发现,通过脱合金表面改性后的合金有着较好的生物医用潜质。此外,由于以 Ti 合金为代表的永久/半永久类植入物普遍存在着生物惰性,因此表面性质对于其骨整合能力与植入物和周围组织的界面稳定性有着至关重要的作用。针对合金存在生物惰性的问题,学者们提出了喷砂、酸碱腐蚀以及微弧氧化等一系列的表面改性方法,通过引入表面微米/纳米结构,促进植入物与细胞或周围组织的结合,从而提升其生物活性<sup>[46]</sup>。若将纳米多孔结构引入到该类材料表面,也可能起到良好的表面生物改性的作用。基于此,针对于生物医用植入 Ti 合金中常用的 TC4 和 Ti-6Al-7Nb 合金,有研究工作发现通过将上述合金浸入液态金属 Mg 中,可以成功在其表面构建纳米多孔结构,从而有效实现材料的表面生物改性<sup>[37, 56]</sup>。类似地,Wei 等<sup>[39]</sup>通过将 Co-28Cr-6Mo-0.6Mn-0.4Si-0.2N 合金在液态金属 Zn 中进行脱合金,成功制备了表面具有纳米多孔结构的 Co-Cr-Mo 合金。此外,也有研究发现,若将纳米多孔结构表面与其他材料结合形成复合材料,也可获得良好的性能。例如,Zang 等<sup>[57]</sup>通过电化学脱合金法在 Ti-Ni 合金表面制备了 100 nm 厚的  $\text{TiO}_2$  分级多孔纳米结构,并通过与水凝胶复合构建出了具有防污效果的功能化表面,这对纳米多孔结构在植入物中的特异性功能应用具有重要的参考意义。

### 5 纳米多孔金属植入材料的发展前景

#### 5.1 新合金体系与新制备工艺开发

目前纳米多孔金属在金属植入领域的应用还处于初步探索阶段,合金体系的选择与开发还不系统。以 Ti 合金为例,现有纳米多孔 Ti 合金体系仍以二元为主,对于广泛研究的三元、四元 Ti 合金以及 Ti 基中熵/高熵合金等体系的脱合金研究工作仍相对欠缺,因此,根据实际需求选择/开发新的合金体系有利于拓宽其应用。此外,开发纳米多孔材料的新型制备工艺也将对其后续生产应用具有重要影响。

#### 5.2 新型纳米多孔结构构型的设计

通过前驱体成分调整、脱合金工艺参数调控等可以实现对纳米多孔结构的韧带宽度以及孔隙率等的调整,但单一尺度的纳米多孔结构常常难以满足应用需求。虽然部分工作已经证实可以通过调控前驱体的成分与相组成制备出一定尺寸范围的微/纳米分级多孔结构,但在金属植入材料领域,成型个性化定制的宏观点阵结合纳米多孔的纳/微米分级结构更具临床意



义<sup>[58, 59]</sup>。如前文所述, 诸如 SLM、EBSM 等金属增材制造方法可以实现具有微米尺寸结构单元的宏观点阵材料的个性化设计与制造, 但对于更小尺寸的纳米多孔结构却存在明显的加工瓶颈<sup>[17]</sup>。因此, 这就启发我们可结合增材制造与脱合金的优点, 制备出具有临床

应用前景的分级多孔植入物。目前, 该类结构在能源与环境催化等领域已经有较多类似报道(图 10)<sup>[60]</sup>, 但在金属植入领域的相关文献仍然较少。若能开发纳米多孔结构的新型构型设计, 将有利于促进纳米多孔金属的进一步临床应用。

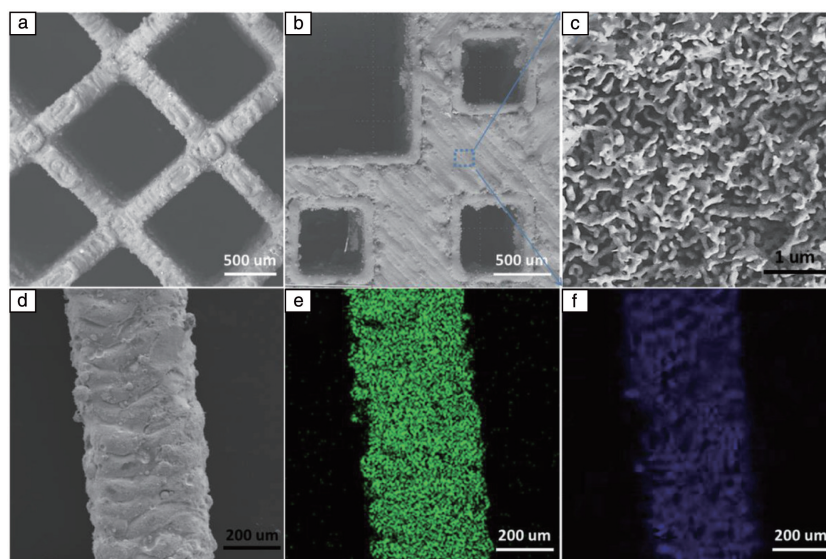


图 10 结合激光选区熔化与脱合金工艺制备的分级多孔结构 Cu 的微观形貌及元素分布<sup>[60]</sup>: (a, b) 脱合金后 Cu 的宏观孔隙结构 SEM 照片; (c) 脱合金后 Cu 的纳米多孔结构放大 SEM 照片; (d~f) 打印态合金形貌及 Cu、Mn 元素分布照片

Fig. 10 Morphology and elemental mapping characterization of the hierarchical nanoporous copper architectures fabricated by selective laser melting and dealloying techniques<sup>[60]</sup>: (a, b) SEM images of macroscale pore structures in dealloyed Cu architectures; (c) zoomed-in SEM images of nanoscale pores in dealloyed Cu architectures; (d~f) EDS analysis image and corresponding elemental mapping of Cu and Mn in as-3D-printed filaments

### 5.3 纳米多孔金属的性能调控

纳米多孔金属以及基于纳米多孔结构形成的双连续复合材料由于其特殊的组织结构和优异的性能得到了广泛关注。虽然通过改变脱合金工艺条件及后续退火处理等方法可制备出不同结构的纳米多孔金属, 并且近年来已有学者开始构建并逐步完善纳米多孔金属力学理论模型, 但目前针对纳米多孔结构及其复合材料的孔隙率、孔径大小以及涂层深度等对其力学性能、腐蚀性能与生物相容性影响的研究仍不完善<sup>[61]</sup>。与之相对比, 针对金属增材制造工艺成型的点阵结构金属植入物的孔径、结构对其力学行为与生物相容性影响的相关研究已较为系统, 产品也已得到临床应用<sup>[13, 14]</sup>。因此, 亟需系统研究纳米多孔金属组织/结构-力学/耐蚀性/生物相容性等相互关系, 以实现纳米多孔结构金属的性能调控。

### 5.4 利用脱合金实现毒性元素的脱出

目前商用的 TC4 以及 Ti-6Al-7Nb 合金中均含有一定量的 Al 元素, 在长期的服役过程中, Al<sup>3+</sup> 的溶出容易导致人体产生阿尔兹海默症等的健康隐患。若采用某种方法降低合金表面有毒元素的含量, 则可在一定程度上降

低毒性元素的影响, 从而改善合金的生物性能。近年来研究发现, 通过液态金属 Mg 脱合金可以有效地降低 Ti 合金表面的 Al 元素含量。此外, 通过在 NaOH 腐蚀液中的电化学脱合金, 同样可以实现脱 Al 的效果<sup>[25, 37, 56]</sup>。因此, 系统研究脱合金对于合金表面毒性元素的弱化作用, 对于改善现有生物医用合金存在的毒性元素问题有着重要的意义。

### 5.5 纳米多孔金属的生物功能化

伴随着金属植入材料的不断革新, 拥有生物活性功能的金属植入物也越来越受到重视。其中含金属离子 (Cu<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 等) 涂层及庆大霉素等载药涂层可以在不改变材料自身力学性质的前提下起到明显的抑菌作用, 具有极好的临床应用前景<sup>[62-65]</sup>。纳米多孔金属有着极高的比表面积, 可提供更多载药位点, 若能在其表面注入药物或金属离子构建功能化结构, 则可以充分利用其特殊的性质, 激发出新的临床应用方向。

## 6 结 语

从采用脱合金制备纳米多孔金属的概念提出至今,

人们不断开发新的合金体系,并提出新的原理与模型,使得该技术方案不断完善。纳米多孔金属具有高连通性的纳米孔隙结构、相对低的弹性模量以及其他与人体骨骼类似的结构与性质,因此在医用植入领域有着潜在的应用价值。但由于纳米多孔金属在金属植入领域中应用的概念提出时间较短,目前仍然缺乏系统研究。开发新合金体系的纳米多孔金属植入物,研发新类型/结构纳米多孔金属植入物,同时结合增材制造等新型制备工艺,在实现纳米多孔金属力学性能、耐蚀性能以及生物学功能调控的同时对该材料进行功能化改造,将会是未来脱合金制备纳米多孔金属在植入领域应用的重点研究方向。

## 参考文献 References

- [1] CHEN Q, THOUAS G A. *Materials Science & Engineering R: Reports* [J], 2015, 87: 1–57.
- [2] IBRAHIM M Z, SARHAN A A D, YUSUF F, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2017, 714: 636–667.
- [3] LANG X, HIRATA A, FUJITA T, *et al.* *Nature Nanotechnology* [J], 2011, 6(4): 232–236.
- [4] MA W S, YIN K, GAO H, *et al.* *Nano Energy* [J], 2018, 54: 349–359.
- [5] MCKENNA K. *Nature Materials* [J], 2012, 11: 775–780.
- [6] WITTSTOCK A, ZIELASEK V, BIENER J, *et al.* *Science* [J], 2010, 327(5963): 319–322.
- [7] 郑玉峰, 吴远浩. *金属学报* [J], 2017, 53(3): 257–297.  
ZHENG Y F, WU Y H. *Acta Metallurgica Sinica* [J], 2017, 53(3): 257–297.
- [8] 钱漪, 袁广银. *金属学报* [J], 2021, 57(3): 272–282.  
QIAN Y, YUAN G Y. *Acta Metallurgica Sinica* [J], 2021, 57(3): 272–282.
- [9] 郑玉峰, 刘嘉宁. *中国材料进展* [J], 2020, 39(2): 92–99.  
ZHENG Y F, LIU J N. *Materials China* [J], 2020, 39(2): 92–99.
- [10] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, *et al.* *Progress in Materials Science* [J], 2009, 54(3): 397–425.
- [11] KAUR M, SINGH K. *Materials Science & Engineering: C* [J], 2019, 102: 844–862.
- [12] MACONACHIE T, LEARY M, LOZANOVSKI B, *et al.* *Materials & Design* [J], 2019, 183: 108–137.
- [13] LI Y, JAHR H, ZHOU J, *et al.* *Acta Biomaterialia* [J], 2020, 115: 29–50.
- [14] YUAN L, DING S, WEN C. *Bioactive Materials* [J], 2018, 4: 56–70.
- [15] ZHANG X Z, LEARY M, TANG H P, *et al.* *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [J], 2018, 22: 75–99.
- [16] 汤慧萍. *中国材料进展* [J], 2020, 39(1): 55–62.  
TANG H P. *Materials China* [J], 2020, 39(1): 55–62.
- [17] MOORAJ S, WELBORN S S, JIANG S, *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2020, 177: 146–150.
- [18] WEGST U G K, HAO B, EDUARDO S, *et al.* *Nature Materials* [J], 2015, 14(1): 23–36.
- [19] PICKERING H W, WAGNER C. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1967, 114(7): 698–706.
- [20] FORTY A J. *Nature* [J], 1979, 282(5739): 597–598.
- [21] SIERADZKI K, CORDERMAN R R, SHUKLA K, *et al.* *Philosophical Magazine A* [J], 1989, 59(4): 713–746.
- [22] OPPENHEIM I C, TREVOR D J, CHIDSEY C E D, *et al.* *Science* [J], 1991, 254(5032): 687–689.
- [23] HAN J, LI C, LU Z, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2019, 163: 161–172.
- [24] CHUANG A, ERLEBACHER J. *Materials* [J], 2020, 13(17): 3706.
- [25] 李亚宁, 李广忠, 张文彦, 等. *稀有金属材料与工程* [J], 2013, 42(10): 2197–2200.  
LI Y N, LI G Z, ZHANG W Y, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2013, 42(10): 2197–2200.
- [26] TAKEUCHI A, INOUE A. *Materials Transactions* [J], 2005, 46(12): 2817–2829.
- [27] SOLDATOV I V, OKULOV A V, LUTHRINGER B, *et al.* *Materials Science and Engineering: C* [J], 2018, 88: 95–103.
- [28] GASKEY B, MCCUE I, CHUANG A, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2019, 164: 293–300.
- [29] SONG T, TANG H P, LI Y, *et al.* *Corrosion Science* [J], 2020, 169: 108600.
- [30] WADA T, YUBUTA K, INOUE A, *et al.* *Materials Letters* [J], 2011, 65(7): 1076–1078.
- [31] OKULOV I V, WEISSMÜLLER J, MARKMANN J. *Scientific Reports* [J], 2017, 7(1): 20.
- [32] OKULOV I V, WILMERS J, JOO S H, *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2021, 194: 113660.
- [33] OKULOV I V, OKULOV A V, VOLEGOV A S, *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2018, 154: 68–72.
- [34] OKULOV A V, VOLEGOV A S, WEISSMÜLLER J, *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2018, 146: 290–294.
- [35] BERGER S A, OKULOV I V. *Metals* [J], 2020, 10(11): 1450.
- [36] WADA T, SETYAWAN A D, YUBUTA K, *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2011, 65(6): 532–535.
- [37] OKULOV I V, JOO S H, OKULOV A V, *et al.* *Nanomaterials* [J], 2020, 10(8): 1479.
- [38] KIM J W, TSUDA M, WADA T, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2015, 84: 497–505.
- [39] WEI D, KOIZUMI Y, CHIBA A. *Materials Letters* [J], 2018, 219(15): 256–259.
- [40] ZENG L, YOU C, CAI X, *et al.* *Journal of Materials Research and Technology* [J], 2020, 9(3): 6909–6915.
- [41] OKULOV I V, LAMAKA S V, WADA T, *et al.* *Nano Research* [J], 2018, 11(12): 6428–6435.
- [42] MOKHTARI M, WADA T, LE B C, *et al.* *Corrosion Science* [J], 2020, 166: 108468.
- [43] ZHAO C, WADA T, de ANDRADE V, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2017, 9: 34172–34184.
- [44] WADA T, KATO H. *Scripta Materialia* [J], 2013, 68(9): 723–726.
- [45] OKULOV I V, GESLIN P A, SOLDATOV I V, *et al.* *Scripta Materialia*

- lia[J], 2019, 163: 133–136.
- [46] HEIDEN M, JOHNSON D, STANCIU L. *Acta Materialia*[J], 2016, 103: 115–127.
- [47] WADA T, YUBUTA K, KATO H. *Scripta Materialia*[J], 2016, 118: 33–36.
- [48] ZHANG F M, WANG L L, LI P, *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2017, 19(2): 1600600.
- [49] ZHANG F M, LI P, YU J, *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2017, 32(8): 1528–1540.
- [50] ZHAO C, KISSLINGER K, HUANG X, *et al.* *Materials Horizons*[J], 2019, 6: 1991–2002.
- [51] LU Z, LI C, HAN J, *et al.* *Nature Communications*[J], 2018, 9(1): 276.
- [52] ADAMEK G. *Acta Physica Polonica*[J], 2014, 126(4): 871–874.
- [53] LI Z J, XU H, DONG A P, *et al.* *Materials Characterization*[J], 2021, 173: 110953.
- [54] MCCUE I, RYAN S, HEMKER K, *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2016, 18(1): 46–50.
- [55] WANG K, WEISSMUELLER J. *Advanced Materials*[J], 2013, 25(9): 1280–1284.
- [56] FUKUZUMI Y, WADA T, KATO H. Surface Improvement for Biocompatibility of Ti-6Al-4V by Dealloying in Metallic Melt[C]//SASAKI K, SUZUKI O, TAKAHASHI N. *Interface Oral Health Science 2014, Proceedings of the 5th International Symposium for Interface Oral Health Science*. Sendai; Springer Tokyo, 2014: 93–101.
- [57] ZANG D M, YI H, GU Z D, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(2): 1–7.
- [58] SABA F, GARMROUDI-NEZHAD E, ZHANG F M, *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2020, 35(19): 2597–2609.
- [59] SONG T, YAN M, QIAN M. *Corrosion Science*[J], 2018, 134: 78–98.
- [60] ZHANG Y Z, SUN X H, NOMURA N, *et al.* *Small*[J], 2019, 15: 1805432.
- [61] XIANG Y H, LIU L Z, SHAO J C, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 186: 105–115.
- [62] XIA C, MA X, ZHANG X, *et al.* *Bioactive Materials*[J], 2020, 5(2): 377–386.
- [63] JIN G, QIN H, CAO H, *et al.* *Biomaterials*[J], 2014, 35(27): 7699–7713.
- [64] LI Q, JIANG G, WANG D, *et al.* *Materials Science and Engineering: C*[J], 2016, 69: 154–159.
- [65] KHODAEI M, VALANEZHAD A, WATANABE I. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 720: 22–28.

(编辑 费蒙飞)