

特约专栏

多孔钛的研究进展

汤慧萍, 王建

(西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

摘要: 作为结构功能一体化材料, 多孔钛在众多工业领域具有广泛的应用前景, 已成为近年来十分活跃的研究方向。简要回顾了多孔钛的研究历史, 重点介绍了多孔钛的制备方法与孔结构, 并对多孔钛的渗透性能、力学性能和耐腐蚀性能以及主要的商业应用进行了介绍。众多研究和应用表明, 多孔钛的性能与功能强烈依赖于孔结构, 不同方法制备多孔钛的孔结构可以归纳为均一孔结构、双峰孔结构、梯度孔结构、蜂窝结构和闭孔结构5种类型。除孔结构外, 与致密钛合金一样, 多孔钛的力学性能和耐腐蚀性能还对间隙元素 C, N, O 敏感, 制备过程中应加以控制。与基于粉末固态扩散机制的传统制备技术相比, 增材制造技术由于可以获得任意形式的孔结构, 在多孔钛未来的发展和应用中, 将呈现出越来越重要的作用。

关键词: 多孔钛; 制备方法; 孔结构; 性能特点; 典型应用

中图分类号: TG 146.2⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)09-0576-10

Progress in Research and Development of Porous Titanium Materials

TANG Huiping, WANG Jian

(State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Porous titanium has evolved into an important class of metallic materials and is the choice of material for many industrial applications, and the R&D activities on porous titanium have shown a strong uptrend in recent years. This paper begins by providing a brief review of the history of porous titanium and then discusses the preparation processes and characteristics of porous titanium materials. The permeability, mechanical property and corrosion behavior of porous titanium are reviewed subsequently, followed by selected examples of their commercial applications. The properties of porous titanium are mainly determined by the pore structure. Using different techniques, porous titanium with uniform, bimodal, gradient, honeycomb or closed pore structures can be produced. In addition, similar to the fabrication of dense titanium materials, the interstitial impurities (O, N and C) in porous titanium should be strictly controlled for both desired mechanical properties and corrosion resistance. Additive manufacturing or 3D metal printing provides a powerful platform for the design and fabrication of novel porous titanium structures compared to conventional powder metallurgy. Future developments of porous titanium will continue to be driven by applications but the new design freedom offered by additive manufacturing is expected to play an increasingly important role.

Key words: porous titanium; preparation process; pore structure; properties; typical applications

1 前言

多孔 Ti (Porous Titanium), 包括泡沫 Ti (Titanium Foam) 和蜂窝 Ti (Cellular Titanium), 是一类具有大量孔隙的 Ti 材料。多孔 Ti 继承了致密 Ti 优良的物理化学特性, 如高的比强度、比刚度、优异的耐腐蚀性能和生物

相容性, 并且孔的存在还产生了一系列特殊的功能特性, 如超低密度、大的比表面积和流体渗透性等, 使多孔 Ti 具有结构功能一体化特点, 在现代科技和工业领域得到越来越广泛的应用。

相比于含油轴承和多孔不锈钢, 多孔 Ti 面世时间较晚。文献表明, 前苏联于 20 世纪 60 年代最早开展了多孔 Ti 的研究^[1-4], 然而在随后的 20~30 年内, 其研究和发展一直比较缓慢, 如图 1 所示。直至 20 世纪 90 年代, 特别是近 10 年得到飞速发展。以 2012 年为例, 全球发表的有关多孔 Ti 的论文达 600 余篇 (数据来自 Web of Science), 专利达 100 余项 (数据来

收稿日期: 2014-08-11

基金项目: 国家国际科技合作专项项目(2011DFA52590)

第一作者及通讯作者: 汤慧萍, 女, 1966 年生, 教授, Email: hptang@c-nin.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.09.06

自美国专利数据库、世界专利数据库和中国专利数据库),这说明多孔 Ti 已经成为备受人们关注的新材料之一。

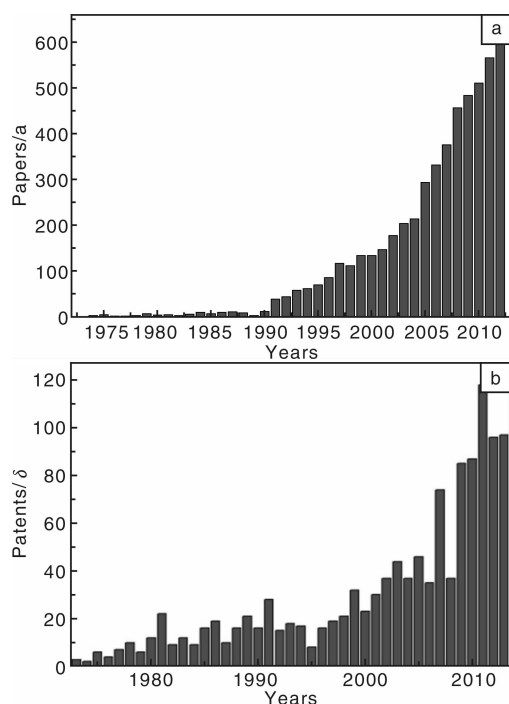


图1 自1970年以来多孔 Ti 相关论文(a)和申请专利(b)
Fig. 1 Graphic representation of papers(a) and patents(b) on porous titanium since 1970 (including titanium foam and cellular titanium)

自20世纪60年代末,西北有色金属研究院(NIN),率先在我国开展了多孔 Ti 的研究,本文结合 NIN 50 年来在多孔 Ti 方面所做的工作,综合当前国内外的最新研究进展,从孔结构及制备方法、性能特点和典型工业应用3个方面对多孔 Ti 的研究和发展进行综述。

2 孔结构与制备方法

孔结构是孔隙率、孔径及孔径分布和孔形貌的总称。与其它多孔材料一样,多孔 Ti 具有多种孔结构形式。其孔隙率可达98%;孔径范围从亚微米到毫米级;孔径分布有正态分布、双峰分布、梯度分布;孔型包括开孔、闭孔、球形孔、非球形孔,光滑孔、粗糙孔,规则排列孔、随机孔等等。本文根据孔结构特征,将多孔 Ti 结构归纳为5种不同类型,即均一孔结构、双峰孔结构、梯度孔结构、蜂窝孔结构和闭孔结构。

2.1 均一孔结构

最早研究的多孔 Ti 大多具有均一孔结构,其特征是孔径尺寸在一定范围内呈正态分布的随机孔。传统粉末冶金技术如松装烧结或压制-烧结是制备均一孔结构多孔 Ti 的常用方法。其原料可采用球形或非球形 Ti 粉、Ti 纤维或空心 Ti 球,成形方法包括模压、冷等静压、粉末轧制或粉末增塑挤压等。孔形成机制主要是通过烧结过程中粉末颗粒表面扩散机制为主的固态扩散机制。图2是4种制备多孔 Ti 的原料 SEM 照片。对于粉末烧结多孔 Ti,其孔隙率通常低于60%,平均孔径是起始

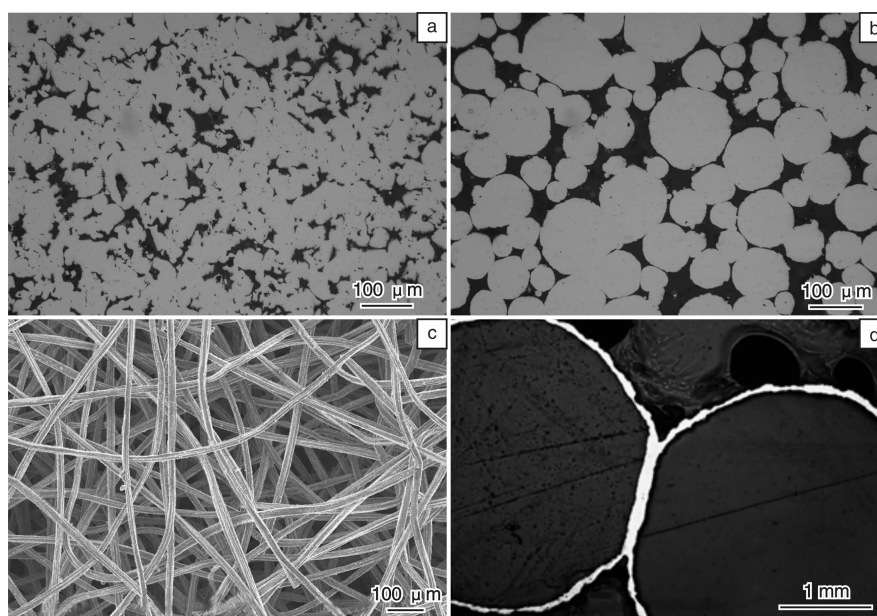


图2 传统粉末冶金技术制备多孔 Ti 的原料 SEM 像:(a)不规则 Ti 粉,(b)球形 Ti 粉,(c) Ti 纤维和(d)空心 Ti 球

Fig. 2 SEM images of four kinds of raw used in porous titanium fabricated by conventional powder metallurgical process:
(a) angular titanium powder, (b) spherical titanium powder, (c) titanium fibers, and (d) hollow titanium spheres

原料粉末粒度的 $1/4 \sim 1/3$ 。如果以 Ti 纤维为原料, 可获得孔隙率高达 95%, 孔径尺寸在百微米量级的多孔 Ti, 其成孔机制以体积扩散为主。对于烧结空心 Ti 球, 其孔隙率可达 98%, 但由于受制备技术的限制, 其孔径通常大于 $500 \mu\text{m}$ [5]。

2.2 双峰孔结构

双峰孔结构多孔材料因具有骨组织生长诱导性, 近年来受到人们的广泛关注。双峰孔结构, 顾名思义是孔径尺寸呈现双峰分布, 对于多孔 Ti 而言, 其大孔尺寸通常在 $500 \sim 100 \mu\text{m}$, 而小孔尺寸普遍小于 $100 \mu\text{m}$, 并且主要分布在大孔的孔壁上。

空间占位技术 (Space-Holder) 是目前制备双峰孔结构多孔 Ti 的主流技术 [7-8], 其详细的工艺过程已在大量文献中进行过报道, 在此, 不拟赘述。采用空间占位技术制备的多孔 Ti, 孔隙率可在 40% ~ 80% 范围内调控, 其典型显微形貌如图 3 所示, 其中大孔主要是空间占位材料去除后留下的孔隙, 而小孔是原始 Ti 粉末烧结形成的微孔。对于空间占位技术而言, 如何避免空间占位材料去除过程中成形素坯的坍塌和变形, 以及 C, O 元素对 Ti 的污染是该技术的关键。另外, 通过有机模板复制技术、粉末团粒烧结 [9] 或增材制造技术, 同样可以获得具有双峰分布的多孔 Ti。

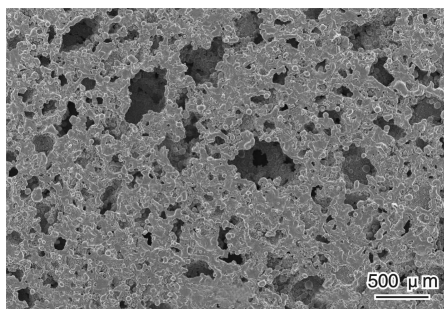


图 3 双峰孔结构多孔 Ti SEM 像

Fig. 3 SEM image of porous titanium (CP-Ti) with bipeak pore structure

2.3 梯度孔结构

梯度孔结构多孔 Ti 是在传统粉末冶金技术制备管状或片状多孔 Ti 支撑体的表面, 通过粉末湿法喷涂技术 [10] 或流体离心沉积技术 [11] 形成厚度小于 $200 \mu\text{m}$ 的微孔膜层, 然后通过二次烧结形成梯度孔结构多孔 Ti 制品, 其典型显微形貌如图 4 所示。目前梯度孔结构多孔 Ti 主要作为精密过滤器, 由于孔径尺寸在厚度方向上呈梯度变化, 其不仅具有较高过滤精度 (液体过滤精度最高可达 $0.1 \mu\text{m}$), 而且在同等过滤精度条件下渗透通量是传统均一孔结构多孔 Ti 的 3 ~ 4 倍。

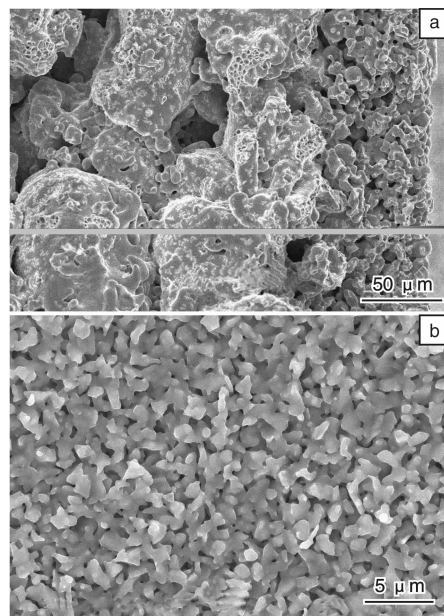


图 4 梯度孔结构多孔 Ti 纵截面(a)和表面(b)的 SEM 像
Fig. 4 SEM images of porous titanium (CP-Ti) with a gradient pore structure: (a) longitudinal section and (b) surface

2.4 蜂窝孔结构

蜂窝孔结构的主要特征是孔呈规则分布, 孔径在毫米级范围, 孔隙率可达 95%。有机模板复制技术和增材制造技术是目前制备蜂窝孔结构多孔 Ti 的主要方法。有机模板复制技术中 [12], 通常先把粉浆在模板上挂浆后通过低温处理去除海绵模板, 然后通过高温烧结得到多孔 Ti, 其显微形貌如图 5a 所示。除挂浆工艺外, 以

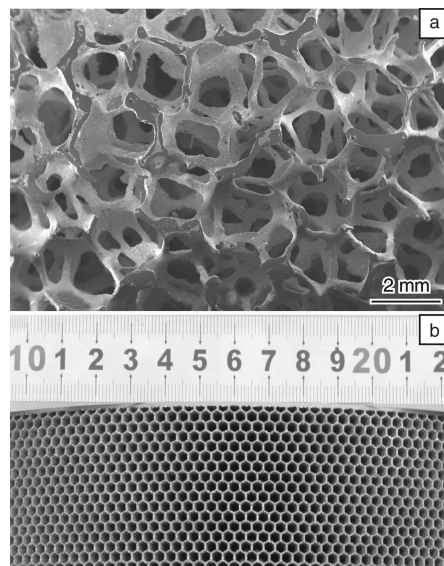


图 5 采用模板复制(a)和电子束选区熔化技术(b)制备的多孔 Ti SEM 照片

Fig. 5 SEM images of porous titanium (CP-Ti) with a honeycomb structure fabricated by the template method (a) and electron beam selective zone melting (b)

聚氨酯海绵为模板,通过低温电弧沉积技术同样可以制得蜂窝孔结构多孔 Ti^[13]。增材制造技术是近年来发展起来的一类新型多孔 Ti 制备技术,其依据三维数据模型,采用激光或电子束逐层累加材料的方法获得三维实体^[14-16],采用电子束选区熔化技术制备的多孔 Ti 的孔结构形貌如图 5b 所示。增材制造技术中,多孔 Ti 结构的形成不再是固态扩散机制。虽然其在多孔 Ti 柔性制造方面具有无可比拟的优势,但受工艺技术的限制,目前增材制造技术制备多孔 Ti 的孔径尺寸普遍大于 100 μm 。

2.5 闭孔结构

闭孔结构多孔 Ti 已成功制备出来。Kearns 等^[17]发明的固态发泡技术,是目前制备闭孔结构多孔 Ti 的主要方法,图 6 是该技术的原理示意图。首先将 Ti 粉装在不锈钢包套中,抽真空后注入 Ar 气,然后进行热等静压致密化烧结,得到含有分散均匀的高压 Ar 气小泡的毛坯(体积分数通常小于 1%),然后将毛坯进行高温热处理,高温热处理过程中,Ti 基体发生高温蠕变,封闭在毛坯中的高压 Ar 气泡受热膨胀,从而制得闭孔结构的多孔 Ti^[18]。由于是蠕变控制发泡速率,Kearns 工艺发泡速率较低,为提高发泡速率和孔隙率,Dunand 等^[19]在 Kearns 工艺基础上,借助 Ti 相变过程中的内应力发明了超塑性固态发泡技术,显著提高了发泡速率,目前该技术制备的多孔 Ti 孔隙率最高为 53%。

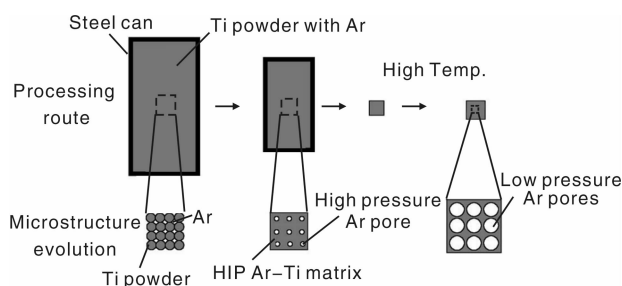


图6 固态发泡技术制备多孔 Ti 原理示意图^[17]

Fig. 6 Schematic diagram of solid foaming process for porous titanium^[17]

无论是 Kearns 工艺,还是 Dunand 工艺,工艺过程均比较复杂,并且存在一定的危险性,因此固态发泡技术制备闭孔多孔 Ti 未得到大规模的工业应用。值得一提的是,在该工艺过程中,如果以致密 Ti 合金作为包套材料,可获得具有三明治结构的多孔 Ti^[20],在轻质热防护材料方面具有重要的应用价值。

3 多孔 Ti 的性能特点

3.1 渗透性

渗透性是多孔 Ti 等多孔材料的本征特性。对于给定结构的多孔 Ti,其渗透性能主要与流体状态有关,在

层流条件下渗透性能符合达西定律^[21]。在给定的流体条件下,多孔 Ti 的渗透性受孔隙率、孔径尺寸、孔形貌以及孔道光滑程度等的影响。对均一孔结构的多孔材料,已有 Kozeny-Carman 公式^[22]、分形理论^[23-24]等建立了孔结构参数与渗透系数之间的定量关系。对于多孔 Ti,实验测得粉末轧制多孔 Ti 板的气体渗透系数与最大孔径的对应关系(如图 7)符合 Kozeny-Carman 方程。

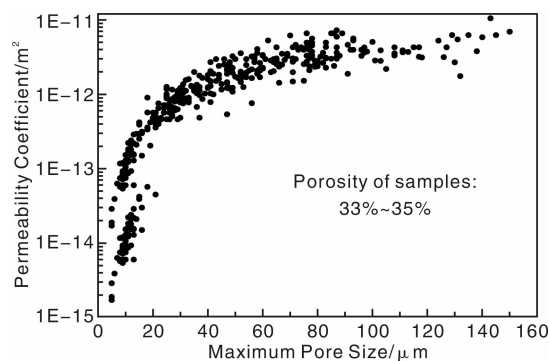


图7 多孔 Ti 板渗透系数与最大孔径之间的关系

Fig. 7 Permeability coefficient of nitrogen gas through porous titanium as a function of the maximum pore size over the porosity range of 33% to 35%, measured at room temperature

3.2 力学性能

3.2.1 弹性模量

通常,致密材料的弹性模量对组织结构不敏感,而多孔材料的弹性模量却与孔结构密切相关。为此,近年来有关通过改变孔结构调整多孔 Ti 弹性模量,以满足生物植入材料对力学性能要求的研究日益增多,但研究的重点主要集中在孔隙率的影响方面,对孔径、孔形貌等其它孔结构参数的研究较少^[25]。图 8 给出了目前文献报道的不同孔隙率多孔 Ti 的压缩弹性模量。由图 8

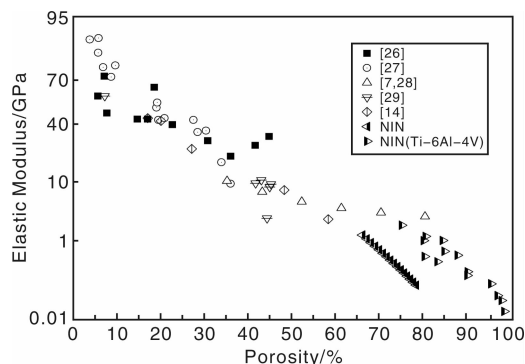


图8 多孔 Ti 的压缩弹性模量与孔隙率的关系(NIN: 西北有色金属研究院)

Fig. 8 Compressive elastic modulus of porous titanium as a function of porosity (NIN: Northwest Institute for Nonferrous Metal Research in China)

可以看出, 多孔 Ti 的弹性模量随孔隙率的增加而降低。

3.2.2 压缩强度

多孔金属在压缩应力-应变曲线图中存在应力平台区, 该特点使人们对多孔金属的能量吸收应用产生了浓厚的兴趣。与其它金属多孔材料如泡沫铝相比, 多孔 Ti 的压缩应力平台区较短, 如图 9 所示, 甚至会呈现出类似于多孔陶瓷等脆性材料一样无平台区出现, 这主要是由于多孔 Ti 制备过程中 C、N、O 等间隙元素的污染造成。

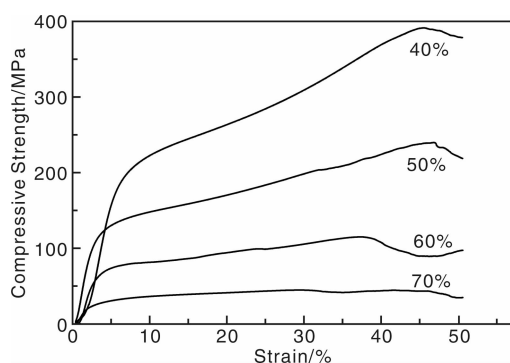


图 9 不同孔隙率多孔 Ti 压缩应力-应变曲线

Fig. 9 Compressive stress-strain curves of porous titanium with different porosity

图 10 给出了 NIN 试验所测得的不同孔隙率多孔 Ti 的压缩强度, 大量的试验结果表明, 多孔 Ti 和其它金属多孔材料类似, 压缩强度与孔隙率之间符合 Gibson-Ashby 公式^[32]。

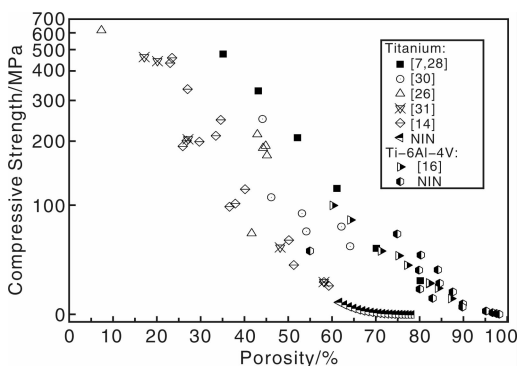


图 10 多孔 Ti 的压缩强度与孔隙率的关系

Fig. 10 Compressive strength of porous titanium as a function of porosity

3.2.3 疲劳性能

由于大量孔的存在, 对多孔材料疲劳性能的研究较少, 多孔 Ti 疲劳性能的研究也只有零星报道。Hrabe 等^[33]的研究发现, 多孔 Ti-6Al-4V 的高周疲劳强度(循环次数 106)与压缩强度的比值为 0.15~0.25, 而致密 Ti-6Al-4V 材料的值为 0.4; Li 等^[34]最近研究了多孔 Ti

的疲劳强度与孔隙率的关系, 符合 Gibson-Ashby 公式, 只是指数不同。随着多孔 Ti 应用范围的扩大, 特别是作为生物植入材料使用, 疲劳强度和使用寿命的研究会日益增多。

3.3 腐蚀性能

由于比表面积较大, 多孔 Ti 的腐蚀速率通常高于致密 Ti。另外, 由于腐蚀除发生在表面外, 还发生在孔道内部, 不仅造成腐蚀机理与致密 Ti 有所区别, 而且针对致密材料的腐蚀称量法等传统测试方法也不适宜于多孔 Ti。在前苏联的研究中, 主要采用电阻法进行多孔 Ti 腐蚀行为的研究。另外, 刘康美^[35]的研究表明, 腐蚀会引起多孔 Ti 力学性能和渗透性能的变化, 因此, 力学性能和渗透性能也被用来间接反应耐蚀性能的变化。

和致密 Ti 类似, 多孔 Ti 在氧化性酸环境中具有良好的耐蚀性能, 而在盐酸和硫酸等还原性酸中耐蚀性相对较差。Arensburger 等^[3]研究了室温下多孔 Ti 在 20% 盐酸、20% 和 40% 硫酸中的腐蚀性能, 并且通过对多孔 Ti 的氮化, 显著提高了其在 20% 盐酸溶液中的耐腐蚀性能, 通过对多孔 Ti 孔径表面 Pd 合金化, 能够显著提高其在 20% 盐酸和 40% 硫酸溶液中的耐蚀性能。

4 多孔 Ti 的商业应用

目前, 多孔 Ti 已经在众多工业领域得到应用, 图 11 是根据孔的开孔程度概括的多孔 Ti 的应用概况, 包括过滤、分离、换热、吸气、吸声、电极、能量吸收、生物医用等等。

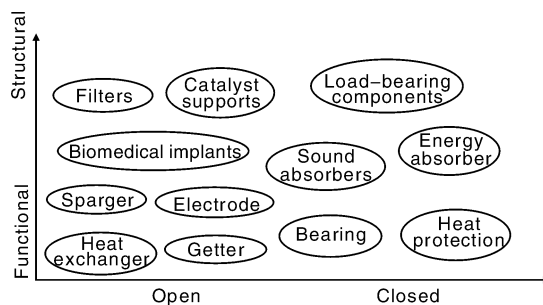


图 11 多孔 Ti 的主要应用(根据孔的开孔程度进行分类)

Fig. 11 Applications of porous titanium classified by the degree of pore openness needed

4.1 过滤与分离

由于具有优异的耐蚀性能, 多孔 Ti 在强腐蚀性流体过滤分离领域具有广泛的应用, 如熔融硫磺过滤^[36]、J 酸过滤^[36]、牛奶工业中的蒸汽过滤^[37]、油田回注水过滤^[38]以及冶金行业中的强碱溶液过滤等。另外由于

具有良好的生物相容性, 多孔 Ti 在大输液过滤中也得到成功的应用^[39]。

目前工业应用的多孔 Ti 过滤元件的结构形式 50% 为管状、片状或带状。国外主要的生产商有美国 Pall 公司、Mott 公司和 Graver 公司, 德国 GKN 公司等, 我国生产多孔 Ti 过滤元件的主要企业包括 NIN、钢铁研究总院和石家庄博特公司等。目前我国生产的多孔 Ti 管状过滤元件最大直径达 110 mm, 长度可达 1 500 mm; 带状过滤元件的最大宽幅为 400 mm。图 12 给出了 NIN 开发的不同结构形式的多孔 Ti 过滤元件, 其主要性能列于表 1。

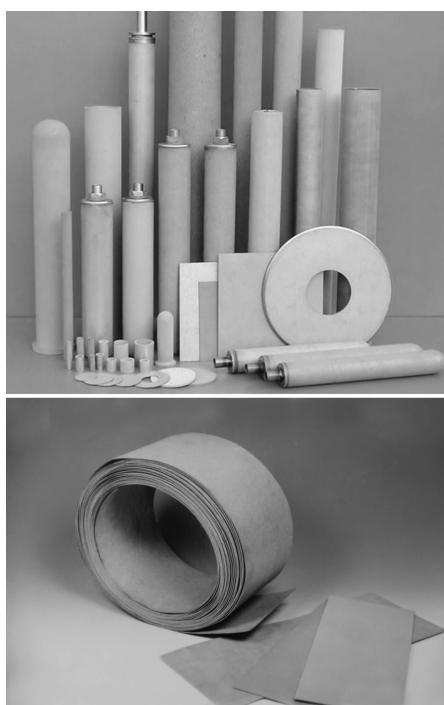


图 12 NIN 生产的多孔 Ti 过滤元件

Fig. 12 Commercial porous titanium products prepared by NIN

表 1 多孔 Ti 过滤元件主要性能^[40]

Table 1 Characteristics of porous titanium filters for liquid filtration fabricated by NIN

Product grade	Filtration accuracy/ μm		Penetration coefficient/ 10^{-12} m^2
	98% (efficiency)	99.9% (efficiency)	
TG003	3	5	0.04
TG006	6	10	0.15
TG010	10	14	0.40
TG020	20	32	1.01
TG035	35	52	2.01
TG060	60	85	3.02
Test standard	ISO - 16889		ISO - 4022

4.2 流体分布元件

多孔 Ti 作为流体分布元件主要应用于啤酒饮料生产中 CO_2 充气、工业废水臭氧或氯气处理等存在气-液反应的领域, 以增加气-液反应的界面, 提高反应效率。由于具有良好的耐蚀性能, 多孔 Ti 相比于其它多孔金属布气元件具有更长的使用寿命, 例如在工业废水臭氧处理中, 多孔 Ti 臭氧的最高使用浓度可达 6~10%, 而多孔不锈钢使用浓度要求低于 3%^[41]。据报道, 白俄罗斯粉末冶金研究所研制的多孔 Ti 布气元件^[42-43] (图 13), 已经在俄罗斯、白俄罗斯和乌克兰等国家的工业废水臭氧处理装置中使用寿命长达 15 年。

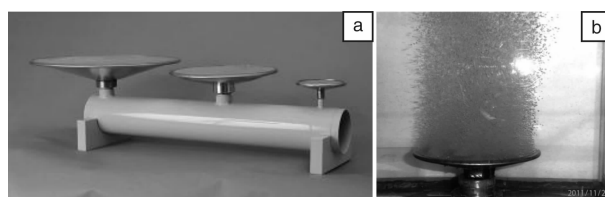


图 13 白俄罗斯粉末冶金研究所研制的多孔 Ti 布气元件(a)及其布气效果图(b)

Fig. 13 Porous titanium spargers fabricated by the Powder Metallurgy Institute Belarus (a) and its sparging effect (b)

除上述工业领域外, 20 世纪 80 年代, NIN 将多孔 Ti 应用于人工心肺机中的氧合器 (Oxygenator) 中, 如图 14 所示, 在心脏外科手术中取得良好的使用效果, 不仅氧扩散速率高, 氧合效果好, 而且有效减少了血液中有形组织的损耗, 该成果的商品早于 1985 年应用于临床。

4.3 电极材料

由于具有发达的比表面, 多孔 Ti 作为电极材料在电化学领域具有广泛的应用。例如在氯碱电解工业中, 多孔 Ti 作为阳极, 不仅具有比传统石墨阳极优异的使用性能, 各项性能指标均能达到致密 Ti 阳极的性能水平, 而且制造成本大幅度下降^[21]。和氯碱电解类似, 在固体聚合物电解质 (SPE) 水电解池中, 其工作原理如图 15a 所示^[44], 由于存在较高的阳极电位和氧气气氛, 传统的 C 电极材料会分解变成 CO_2 而逐渐消耗。多孔 Ti 具有良好的耐蚀性能和抗氧化性能, 是目前 SPE 水电解池集流电极的最佳材料, 图 15b 为 NIN 研制的 SPE 集流电极用多孔 Ti 片。

另外, 在电化学湿法冶金行业中, 多孔 Ti 也具有良好的使用效果, 如美国国际电极公司以多孔 Ti 为基材, 通过熔渗工艺制备的 Ti-Pb 复合阳极 (图 16), 在电泳沉积 Cu, Ni, Zn 和 MnO_2 等领域, 展现出比传统 Pb 阳极优异的使用性能和更长的寿命^[45]。

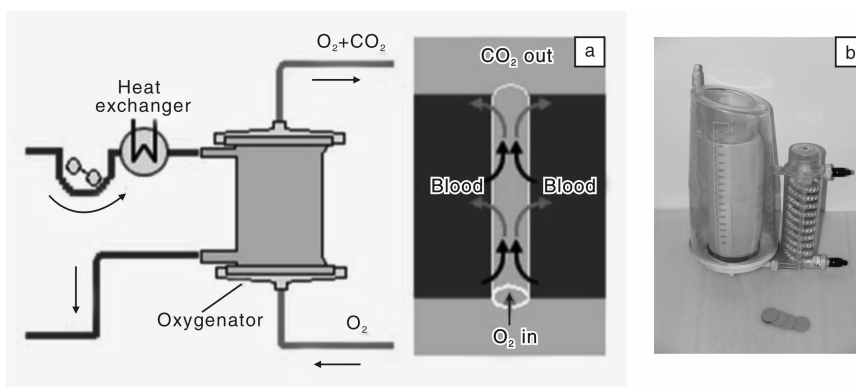


图 14 氧合器工作原理示意图(a)及 NIN 研制的多孔 Ti 氧合器的照片(b)

Fig. 14 Graphic representation of basic principles of oxygenator(a) and photo of porous titanium discs used in the oxygenator developed by NIN (b)

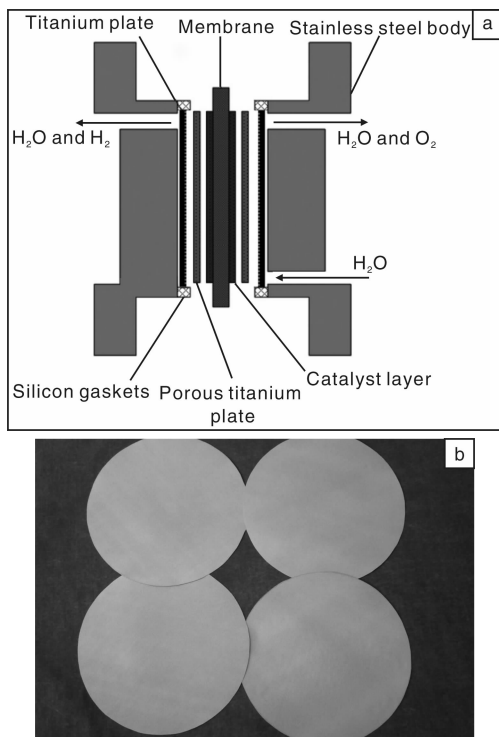


图 15 SPE 水电解池工作原理示意图(a)及 NIN 制备的集流电极用多孔 Ti 片(b)

Fig. 15 Schematic diagram of the SPE electrolytic cell(a) and porous titanium current collector fabricated by NIN(b)

4.4 吸气材料

Ti 能吸收 O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 和水蒸气等, 多孔 Ti 比致密 Ti 具有更大的比表面积, 使其在真空技术作为吸气剂材料得到应用^[46]。目前商业应用的多孔 Ti 吸气材料以多孔 Ti-Mo 合金为主, 图 17 为意大利 SAES 公司生产的多孔 Ti 吸气材料^[47]。国内 NIN、北京有色金属研究院等单位也开展了多孔 Ti 吸气剂的研究并取得应用。

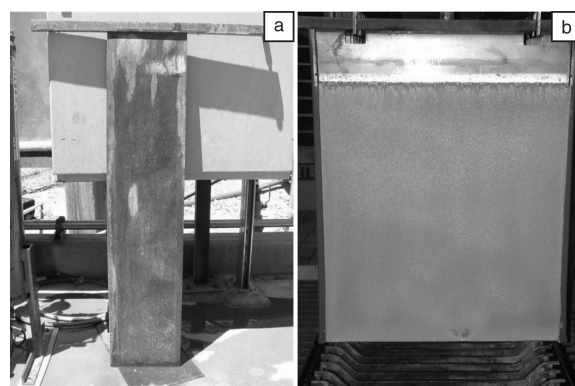


图 16 美国国际电极公司研制的 Ti-Pb 复合阳极(a)及其在电泳沉积 Cu 中的使用效果照片(b)

Fig. 16 Titanium-lead anode plate developed by Electrodes International, Inc(a) and photo of copper deposited by electrophoretic process(b)

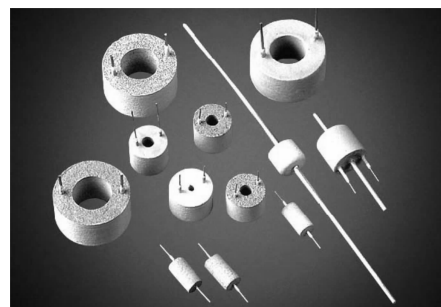


图 17 意大利 SAES 公司烧结的多孔 Ti 吸气材料照片

Fig. 17 Photo of porous titanium getters sintered by SAES, Italy

4.5 生物植入材料

Ti 及 Ti 合金是理想的生物植入物材料, 多孔 Ti 的密度、强度和弹性模量可通过孔隙率的调整同人体骨相匹配, 能够有效避免致密 Ti 植入体存在的应力屏蔽现象^[48], 并且三维贯通的结构有利于组织细胞在植入体内

粘附、分化和生长及水分和养料的传输,从而使外科植入物和骨组织最终溶为一体,增加了外科植入体的长期稳定和有效性。最近的研究发现,具有特定孔结构的多孔 Ti,通过简单的化学处理,具有明显的骨生长诱导性^[49],因此多孔 Ti 及 Ti 合金是目前最有吸引力的生物医用植入物材料,并且可能成为多孔 Ti 最大的应用市场。

目前国外相关企业如 Zimmer、Depuy&Stryker、Smith&Nephew、BioMet 和 Lima 等医疗器械公司纷纷开

发了相关的多孔 Ti 人工关节、脊柱融合器和创伤修复材料等产品^[13, 50],垄断了全球多孔 Ti 生物植入体的市场。自 20 世纪 90 年代, NIN 开展了多孔 Ti 生物植入材料的研究,并开发了相关产品。近年来, NIN 金属多孔材料国家重点实验室,采用电子束选区熔化成形技术,开发了多孔 Ti 髋关节臼杯、翻修髋臼、脊椎融合器、袖套和颅骨修复用多孔 Ti 板等产品,如图 18 所示,目前正在进行临床验证和市场推广。

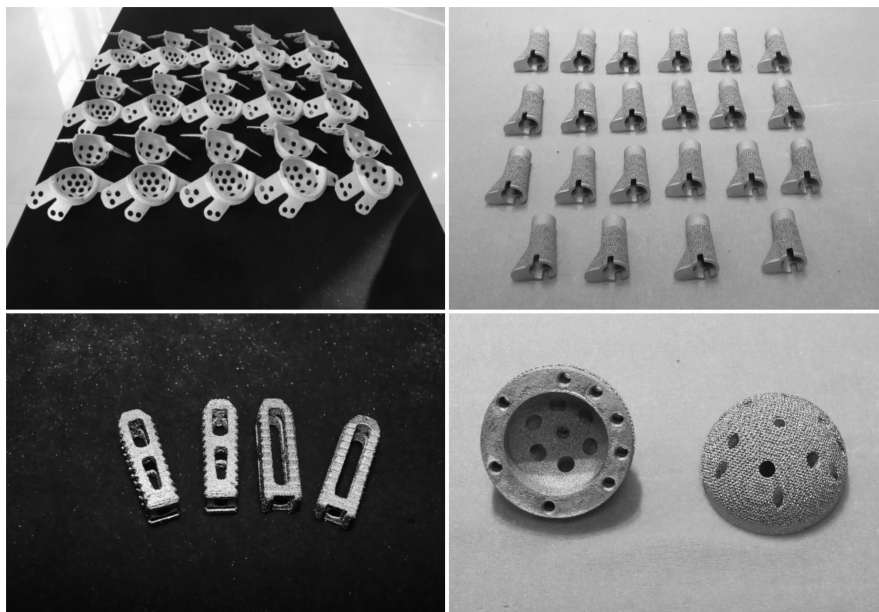


图 18 NIN 电子束 3D 打印多孔 Ti 生物植入体照片

Fig. 18 Photos of porous titanium implants 3D printed by electron beam melting in NIN

4.6 其它应用

利用 Ti 和 Al 的偏扩散成孔及反应烧结膨胀的特点,可以制备多孔 Ti-Al 金属间化合物并实现与致密 Ti 外壳的无缝连接,制备的多孔 Ti-Al 组件可用于微流量控制器^[51-53]。此外,多孔 Ti 还可用于照相机中的闪光灯阴极^[54]等等。

5 结 语

多孔 Ti 作为结构功能一体化材料,在化工、冶金、能源、电子和生物医用等领域具有广泛的应用,已成为近年来十分活跃的研究方向。多孔 Ti 的孔结构可以归纳为均一孔结构、双峰孔结构、梯度孔结构、蜂窝结构和闭孔结构 5 种不同类型。其结构与功能特性强烈依赖于孔结构,同时与致密 Ti 合金一样,多孔 Ti 的力学性能和耐腐蚀性能还对间隙元素 C, N, O 敏感,制备过程中应加以控制。多孔 Ti 的制备技术包括传统粉末冶金技术、空间占位技术、有机模板技术、固态发泡技术以及增材制造技术等。不同的制备技术可以得到不同的

孔结构形式。除固态发泡和增材制造技术外,大多数制备技术的成孔机制为固态扩散机制。增材制造技术可以构筑任意孔结构,在多孔 Ti 制备上显示出无可比拟的优势,可以预见,该技术在未来多孔 Ti 制备与应用中将发挥越来越重要的作用。

参考文献 References

- [1] Kramnik V Y, Semenov Y N, Arutyunov E A, et al. Chemical Properties of Sintered Filters Manufactured from Spongy Titanium Wastes [J]. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1964, 3(4): 333-336.
- [2] Zhevnotayti A I, Shenberg G F. Study of the Production Technology of Porous Titanium Tubes [J]. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1965, 4(2): 95-99.
- [3] Arensbarger D S, Pugin V S, Fedorchenko I M. Corrosion Resistance of Porous Titanium in Some Aggressive Media [J]. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1968, 7(12): 977-981.
- [4] Tikhonov G F, Sorokin V K. Preparation of Porous Titanium by Rolling Powder [J]. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*,

- 1969, 8(2): 167–169.
- [5] Yu P, Stephani G, Luo S D, *et al.* Microwave-Assisted Fabrication of Titanium Hollow Spheres with Tailored Shell Structures for Various Potential Applications [J]. *Materials Letters*, 2012, 86: 84–87.
- [6] Zhang X. The Osteoinductivity of Ca-P Biomaterials and the Potential in Clinic [C]// *Proceedings of the Asian Bioceramics*. Gyeongju: 2002: 21–24.
- [7] Wen C E, Mabuchi M, Yamada Y. Processing of Biocompatible Porous Ti and Mg [J]. *Scripta Material*, 2001, 45: 1 147–1 153.
- [8] Xiang C S, Zhang Y, Li Z F, *et al.* Preparation and Compressive Behavior of Porous Titanium Prepared by Space Holder Sintering Process [J]. *Procedia Engineering*, 2012, 27: 768–774.
- [9] Yang Kun(杨 坤), Wang Jian(王 建), Liu Jie(刘 杰), *et al.* Preparation and Characterization of Porous Titanium Scaffolds with Bimodal Porous Structure Using Granulating Loose Pack Sintering Method [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42(S2): 418–422.
- [10] Neumann P, Steigert S, Bram M K, *et al.* *Filters with a Graduated Structure and a Method for Producing the Same*: USA, 2004/0050773A1 [P]. 2004–03–18.
- [11] Wang Q, Tang H, Zhang Q, *et al.* Preparation of Titanium Microfiltration Membrane by Field-Flow Fractionation Deposition [C]// *Preceding of Powder Metallurgy World Congress and Exhibition*. Busan: 2006: 985–988.
- [12] Li J P, Blitterswijk C A V, K. Groot D. Factors Having Influence on the Rheological Properties of Ti6Al4V Slurry [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 15: 951–958.
- [13] Elia Marin L, Fedrizzi L, Zagra. Porous Metallic Structures for Orthopaedic Applications: A Short Review of Materials and Technologies [J]. *Eur Orthop Traumatol*, 2010, 1: 103–109.
- [14] Krishna B V, Bose S, Bandyopadhyay A. Low Stiffness Porous Ti Structures for Load-Bearing Implants [J]. *Acta Biomaterialia*, 2007, 3: 997–1 006.
- [15] Pattanayak D K, Fukuda A, Matsushita T, *et al.* Bioactive Ti Metal Analogous to Human Cancellous Bone: Fabrication by Selective Laser Melting and Chemical Treatments [J]. *Acta Biomaterialia*, 2007, 7: 1 398–1 406.
- [16] Heint P, Müller L, Körner C, *et al.* 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.
- [17] Kearns M W, Blenkinsop P A, Barber A C, *et al.* Manufacture of a Novel Porous Metals [J]. *International Journal of Powder Metallurgy*, 1988, 24: 59–64.
- [18] Murray N G D, Dunand D C. Microstructure Evolution during Solid-State Foaming of Titanium [J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63: 2 311–2 316.
- [19] Davis N G, Teisen J, Schun C, *et al.* Solid-State Foaming of Titanium by Superplastic Expansion of Argon-Filled Pores [J]. *Journal of Materials Research*, 2001, 16: 1 508–1 519.
- [20] Queheillalt D T, Choi B W, Schwartz D S, *et al.* Creep Expansion of Porous Ti-6Al-4V Sandwich Structures [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000, 31: 261–273.
- [21] Baoji Institute for Nonferrous Metal Research(宝鸡有色金属研究所). *Powder Metallurgy Porous Metal Materials*(粉末冶金多孔材料)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1979.
- [22] Carman P C. Fluid Flow through Granular Beds [J]. *Chem Eng Res Des*, 1937, 15: 150–166.
- [23] Tang Huiping, Zhu Jilei, Xi Zhengping, *et al.* Impact Factors of Fractal Analysis of Porous Structure [J]. *Science China: Technological Sciences*, 2010, 53(2): 348–351.
- [24] Tang Huiping, Wang Jianzhong, Zhu Jilei, *et al.* Fractal Dimension of Pore-Structure of Metal Porous Materials Made by Stainless Steel Powder [J]. *Powder Technology*, 2012, 217: 383–387.
- [25] Zhu Ke, Li Chengfeng, Zhu Zhengang, *et al.* Measurement of the Dynamic Young's Modulus of Porous Titanium and Ti6Al4V [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42: 7 348–7 353.
- [26] Torres Y, Pavón J J, Nieto I, *et al.* Conventional Powder Metallurgy Process and Characterization of Porous Titanium for Bio-medical Applications [J]. *Metallurgical and Materials Transaction B*, 2011, 42: 891–900.
- [27] Oh I H, Nomura N, Masahashi N, *et al.* Mechanical Properties of Porous Titanium Compacts Prepared by Powder Sintering [J]. *Scripta Materialia*, 2003, 49: 1 197–1 202.
- [28] Wen C E, Yamada Y, Shimojima K, *et al.* Novel Titanium Foam for Bone Tissue Engineering [J]. *Journal of Materials Research*, 2002, 17: 2 633–2 639.
- [29] Torres Y, Rodríguez J A, Arias S, *et al.* Processing, Characterization and Biological Testing of Porous Titanium Obtained by Space-Holder Technique [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47: 6 565–6 576.
- [30] Sharma M, Gupta G K, Modi O P, *et al.* Titanium Foam through Powder Metallurgy Route Using Acicular Urea Particles as Space Holder [J]. *Materials Letters*, 2011), 65: 3 199–3 201.
- [31] Xue W C, Krishna B V, Bandyopadhyay A, *et al.* Processing and Biocompatibility Evaluation of Laser Processed Porous Titanium [J]. *Acta Biomaterialia*, 2007(3): 1 007–1 018.
- [32] Gibson L J, Ashby M F. Cellular Solids: Structure and Properties 2nd Edition [M]. London: Cambridge University Press, 1999.
- [33] Hrabec N W, Heint P, Flinn B, *et al.* Compression-Compression Fatigue of Selective Electron Beam Melted Cellular Titanium (Ti-6Al-4V) [J]. *J Biomed Mater Res Part B*, 2011, 99: 313–320.

- [34] Li S J, Murr L E, Cheng X Y, *et al.* Compression Fatigue Behavior of Ti-6Al-4V Mesh Arrays Fabricated by Electron Beam Melting[J]. *Acta Materials*, 2012, 60: 793-802.
- [35] Liu Kangmei(刘康美). 多孔Ti抗腐蚀性能的研究[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 1989, 5: 55-58.
- [36] Li Yuanxi(李元喜), Hu Guizhen(胡桂珍). 粉末冶金Ti过滤器的应用[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 1983, 1: 63-65.
- [37] TPMTM Series Filter Cartridges. [EB/OL] (2014-04-30) <http://www.gravertech.com/PDF/Product-Sheets/LPF/TPM-10-08.pdf>.
- [38] Deng Bo(邓波), Ding Hui(丁慧), Geng Fulong(耿伏龙). 油田采出水的精细过滤技术[J]. *Technology of Waste Treatment*(水处理技术), 2006, 32(1): 73-75.
- [39] Song Chunfu(宋春福). 微孔Ti在大输液制备中的应用[J]. *Chinese Journal of Hospital Pharmacy*(中国医院药学杂志), 1990, 10(5): 228-229.
- [40] National Standardization Administration of the People's Republic of China(国家标准化管理委员会). GB/T 6887-2007 *Sintered Metal Filter Elements*(烧结金属过滤元件)[S]. Beijing: China Standard Press, 2007.
- [41] Rubow K L, Stange L L. Sintered Porous Metal Media in Food and Beverage Processing[C]//Proceedings of American Filtration and Separation Society Conference. Tampa; 2001.
- [42] Savich V, Taraykovich A, Bedenko S. Improved Porous Sponge Titanium Aerators for Waste Treatment [J]. *Powder Metallurgy*, 2013, 56: 272-275.
- [43] State Scientific Institution Powder Metallurgy Institute. [EB/OL] (2014-05-06) <http://www.pminstitute.by/eng/produce/index.php?open=4#R4>.
- [44] Xu Chunbo, Ma Lirong, Li Jinlai, *et al.* Synthesis and Characterization of Novel High-Performance Composite Electrocatalysts for the Oxygen Evolution in Solid Polymer Electrolyte (SPE) Water Electrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 2 985-2 992.
- [45] Ferdman Alla. *An Insoluble Titanium-Lead Anode for Sulfate Electrolytes*[R]. USA: Electrodes International, Inc., 2005.
- [46] Stout V L, Gibbons M D. Gettering of Gas by Titanium[J]. *Journal of Applied Physics*, 1955, 26: 1 488-1 492.
- [47] Sintered Porous Getters[EB/OL] (2014-05-25). <http://www.saesgetter.com/porous>.
- [48] Niinomi M. Mechanical Biocompatibilities of Titanium Alloys for Biomedical Applications [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2008, 1(1): 30-42.
- [49] Fujibayashi S, Neo M, Kim H M, *et al.* Osteoinduction of Porous Bioactive Titanium Metal [J]. *Biomaterials*, 2004, 25: 443-450.
- [50] Singh P, Lee P D, Dashwood R J, *et al.* Titanium Foams for Biomedical Applications: A Review[J]. *Materials Technology*, 2010, 25: 127-136.
- [51] Tang H P, Tan P, Kang X L, *et al.* *Preparation of Porous Metal Core for Precise Control of Micro-Flow*(节流及微流量精确控制用金属多孔材料芯体的制备方法): China, CN101112721[P]. 2009-06-03.
- [52] Tan P, Tang H P, Kang X T, *et al.* *A Method of Connecting a Porous Inner Core and Dense Housing*(一种多孔内芯与致密外壳的连接方法): China, CN101108421[P]. 2009-08-19.
- [53] Tan P, Tang H P, Kang X T, *et al.* Research on TiAl Alloy Porous Metal Flow Restrictors [J]. *Materials Transactions*, 2009, 50: 2 484-2 487.
- [54] Zhang Qing(张清), Ling Jingyu(吝靖玉), Guo Xin(郭新). 多孔钛阴极的研究[J]. *Rare Metal*(稀有金属), 1999, 23(supp.): 72-74.