

# 生物医用超细晶钛及钛合金的研究进展

罗 雷<sup>1,2</sup>, 段西明<sup>1</sup>, 杨西荣<sup>1,2</sup>, 刘晓燕<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

(2. 西安建筑科技大学 冶金技术国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710055)

**摘 要:** 随着生物医用金属材料的市场应用快速增加, 生物医用钛及钛合金已成为人体植入物的主要原料, 然而相比于不锈钢及钴基合金, 常规钛及钛合金虽在生物医用领域各方面性能都较为优异, 但作为植入物处于人体较为复杂的环境中时, 其各方面性能还有待提高。因此, 超细晶钛及钛合金的研发在医用市场具有广阔的前景。目前, 市场上超细晶金属材料的制备以剧烈塑性变形工艺为主, 其中等通道转角挤压变形的制备方式较为成熟。对生物医用超细晶钛和钛合金的类型及特点作了简单的介绍, 着重从等通道转角挤压变形方式制备的超细晶钛及钛合金在生物医学上的耐蚀性、生物相容性、力学性能及疲劳性能等方面进行了简述, 对其在医疗市场的未来发展趋势作出了展望, 并总结了其未来发展待解决的问题。

**关键词:** 生物医用材料; 超细晶钛及钛合金; 等通道转角挤压; 晶粒细化; 性能

**中图分类号:** TG146.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)04-0314-07

**引用格式:** 罗雷, 段西明, 杨西荣, 等. 生物医用超细晶钛及钛合金的研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(4): 314-320.

LUO L, DUAN X M, YANG X R, *et al.* Research Progress of Biomedical Ultrafine-Grain Titanium and Titanium Alloy[J]. Materials China, 2022, 41(4): 314-320.

## Research Progress of Biomedical Ultrafine-Grain Titanium and Titanium Alloy

LUO Lei<sup>1,2</sup>, DUAN Ximing<sup>1</sup>, YANG Xirong<sup>1,2</sup>, LIU Xiaoyan<sup>1</sup>

(1. College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2 National Experimental Teaching Demonstration Center of Metallurgical Techniques, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** With the rapid increase of biomedical metal materials in the market, biomedical titanium and titanium alloys have become the main raw materials for human implants. However, the performance of conventional titanium and titanium alloys compared with stainless steel and diamond-based alloys in various aspects in the medical field is excellent, but its performance as an implant in the more complex environment of the human body needs to be improved. Therefore, the research and development of ultrafine-grained titanium and titanium alloys have great practical significance and broad market prospects in the medical market. At present, the preparation of ultrafine-grained metal materials on the market is mainly based on the severe plastic deformation process, and the equal channel angular pressing deformation method is more mature. This article briefly introduces the types and characteristics of biomedical ultrafine-grain titanium and titanium alloys, focusing on the biomedical corrosion resistance, biocompatibility, mechanical property and fatigue performance of ultrafine-grained titanium and titanium alloys prepared from equal channel angular pressing deformation method. Meanwhile the future development trend of biomedical ultrafine-grain titanium and titanium alloy in the medical market, and the problems to be solved are introduced.

**Key words:** biomedical materials; ultrafine-grain titanium and titanium alloys; equal channel angular pressing; grain refinement; performance

收稿日期: 2020-03-30 修回日期: 2020-07-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(51474170); 陕西省教育厅项目(Z20190246); 西安建筑科技大学自然科学基金项目(ZR19043)

第一作者: 罗 雷, 男, 1985 年生, 副教授, 硕士生导师,  
Email: luolei@xauat.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202003020

## 1 前 言

目前生物医用金属材料主要有不锈钢、钴基合金、钛合金等 3 大类<sup>[1,2]</sup>。当前临床上大量应用的不锈钢材料主要为 Fe-Cr-Ni-Mo 成分体系的 316L 不锈钢等, 其中

Mo 元素的加入会使 316L 不锈钢耐蚀性有所提高,但其作为植入体, Ni 元素对生物体有致癌作用,对生物体的免疫功能、造血功能、生殖功能以及脏器功能等都会有不利影响<sup>[3]</sup>,同时, 316L 医用不锈钢(约 210 GPa)与人骨(20~30 GPa)相比拥有较高的弹性模量,二者弹性模量的较大差异会导致植入物和人骨在承受应力时,弹性模量大的 316L 不锈钢承受较多的应力,而弹性模量小的人骨承受的应力较少,即发生应力屏蔽,从而阻止骨骼的修复和自愈,引起骨质疏松等<sup>[4, 5]</sup>。钴基合金以耐磨性和耐蚀性较好的 Co-Cr-Mo 合金和 Co-Ni-Cr-Mo 合金为主,在该类合金中,高强度和高延展性得以良好结合,使其在临床上得到了大量的应用。然而,钴基合金弹性模量过大(240 GPa),且有更高的密度和刚度,作为植入材料时较为沉重,且铸造钴基合金常出现气泡、空洞等缺陷,使其韧性降低,导致钴基合金综合性能变差<sup>[6]</sup>。而钛及钛合金由于较低的相对密度及弹性模量、较高的比强度、较强的耐蚀性及耐疲劳性、生物相容性优异等优点被广泛用作于医用植入材料<sup>[7-13]</sup>。以上 3 种常用生物医用金属材料的相关性能如表 1 所示<sup>[14]</sup>。然而任何植入物的材料都有造成感染和发炎的风险,使得植入物的性能遭到破坏<sup>[15-18]</sup>,并导致植入物附近组织的大量损失,因而需进一步改善植入物的各方面性能,特别是被广泛应用的钛及钛合金植入物。

表 1 常用生物医用金属材料性能<sup>[14]</sup>

Table 1 Performances of commonly used biomedical metal materials<sup>[14]</sup>

Material properties	Stainless steel (SUS316L)	Cobalt-alloy (Co-Cr)	Titanium alloy (Ti-6Al-4V)
Strength	Middle	Good	Good
Specific strength	Middle	Good	Excellent
Elastic modulus	Middle	Middle	Good
Corrosion resistance	Poor	Middle	Good
Abrasion resistance	Middle	Good	Poor
Fatigue resistance	Middle	Middle	Good
Biocompatibility	Poor	Middle	Good
Processing performance	Excellent	Middle	Middle

超细晶(ultrafine-grained, UFG)钛及钛合金由于晶体结构的变化,产生了常规多晶材料所不具有的 4 大效应:小尺寸效应、量子效应、表面效应和界面效应,使其不仅具有不同于传统钛金属的物理性能(如居里温度、德拜温度、磁性、弹性模量、扩散系数等),而且具有优越的力学性能(如较高的强度和疲劳极限以及较低温度下的高应变速率超塑性等)<sup>[19-24]</sup>,因而成为最具潜力的生物医

用金属材料。

目前生物医用钛及钛合金的分类如表 2 所示<sup>[25]</sup>。具有低强度的  $\alpha$  型钛合金在口腔种植体等承载较小的骨齿科部位应用较为广泛,但在人体关节植入、牙科替换等人体受力较大的部位采用第二代具有中高强度的  $\alpha+\beta$  型两相钛合金。第二代  $\alpha+\beta$  型钛合金虽改善了第一代  $\alpha$  型钛合金强度小、耐磨性差的问题,但其与人体骨组织的生物力学性能差异较大,作为植入物时生物安全性较低且不易加工。相关研究报道,在人体内部,组织液对钛合金的长期包容腐蚀会导致钛合金释放出 Al 和 V 金属离子,这 2 种离子对细胞具有毒害作用<sup>[26, 27]</sup>,且这种副作用已在临床医学中被证实:Al 离子主要影响脑部中枢神经系统,破坏人体的酸碱平衡,使人容易患阿尔兹海默症,在年老人群中较常发生,具体表现为肌肉萎缩、老年痴呆等症状;V 离子则主要破坏人体的酶素系统,抑制酶的合成,从而干扰人体正常的新陈代谢。因而出现了不含有毒元素、高强度、低模量的第三代新型  $\beta$  型医用钛合金。

表 2 生物医用钛及钛合金的分类和典型性能<sup>[25]</sup>

Table 2 Classification and typical properties of biomedical titanium and titanium alloys<sup>[25]</sup>

Classification	Typical performance	Typical alloy
$\alpha$	Low strength, better processability and best biocompatibility	TA1-TA3
Near $\alpha$	Medium strength, good processability and biocompatibility	Ti3Al2.5V
$\alpha+\beta$	High strength, good comprehensive performance, can increase strength and good biocompatibility through aging	Ti6Al4V, Ti6Al7Nb
$\beta$	Medium strength, low modulus, good processability and biocompatibility	Ti30Mo
Metastable $\beta$	Medium and high strength, lower modulus, better overall performance	Ti15Mo, Ti12Mo6Zr2Fe
Near $\beta$	Aging can be enhanced, better processing performance and biocompatibility	Ti1Nb13Zr

## 2 生物医用超细晶钛及钛合金的耐蚀性

钛是一种高活性金属元素。室温下,通过  $\text{Ti} = \text{Ti}^2 + 2\text{e}^-$  反应式计算可知,钛标准电极电位为  $-1.63 \text{ V}$ 。钛与氧极易结合,生成厚度为  $5 \sim 10 \text{ nm}$ ,主要成分为  $\text{TiO}_2$ ,同时含有少量 TiO 的钝化膜,该膜虽薄但性质极其稳定,只要在含氧氛围中,即使受损也能立即修复,因而其内部金属不易被氧化,所以钛及钛合金有生物惰性金属之称。医用金属植入人体后,在含有各种无机离子( $\text{Na}^+$ 、

Cl<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>等)、蛋白质、核酸代谢的产物以及酶等作用的复杂人体环境中,会发生腐蚀现象,而腐蚀产物中的金属离子就会对人体的正常组织造成刺激,导致感染和畸变等。乔丽英<sup>[28]</sup>认为,若金属被腐蚀后的产物的解离常数( $pk = -\lg k$ ,  $k$  为腐蚀产物的溶解度)值大于 14,那么就不会出现腐蚀产物被溶解后释放出的离子与生物组织发生反应,造成细胞毒性的现象。反之,释放出的离子与组织或器官就会发生反应,形成有毒性的络合物等,如元素 V 的基本腐蚀产物为 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,其  $pk$  值就小于 14,而 Ti 的基本腐蚀产物的  $pk$  值大于 14。因而,植入物植入人体后腐蚀是最常见的问题。研究表明,超细晶钛及钛合金在生物体环境中具有更好的耐蚀性。Gurao 等<sup>[29]</sup>在模拟体液的实验中对粗晶(coarse grain, CG)纯钛和不同通道转角挤压(equal channel angular pressing, ECAP)路径(A、B<sub>c</sub>、C)下制备的 UFG 纯钛的腐蚀行为,结果不同路径下的 UFG 纯钛都表现出了更高的耐蚀性,其中耐蚀性最佳的是 B<sub>c</sub> 挤压路径下产生非基面织构的 UFG 纯钛试样。周清等<sup>[30]</sup>在采用 Ringer 模拟体液对经 ECAP 处理过的纯钛进行静态体外浸泡的研究中发现:Ti 的腐蚀机制是一种受到电偶腐蚀控制的均匀腐蚀,细晶的微观组织导致电偶的数量增多,表面沉积物的数量增加。细晶纯钛的腐蚀速率小于 CG 纯钛,经 ECAP 处理的工业纯钛(CP-Ti)在经过 360 h 的浸泡后质量增加。钛的耐蚀性主要表现在表面生成的 TiO<sub>2</sub> 薄膜钝化了表面的电势,阻止了 Ti 的进一步氧化。刘冰<sup>[31]</sup>将 CP-Ti 和钛钯合金(Ti-0.2Pd)2 种金属作为研究对象,对其通过热处理技术和 ECAP 工艺处理后进行开路电位、极化曲线和交流阻抗谱的测试,结果表明:2 种金属经过处理后,腐蚀电位提高,腐蚀电流密度减小,极化电阻增大,耐蚀性明显提高。Osamam 等<sup>[32]</sup>在高温(400 ℃)下经过 4 道次 ECAP 制备出 CP-Ti 纳米结构的晶粒样品,并通过失重测量研究了其在模拟体液中的抗腐蚀磨损现象,结果表明,ECAP 工艺改善了 CP-Ti 的抗腐蚀磨损性能。作者课题组胡佳乔<sup>[33]</sup>对 CP-Ti、纯锆进行 ECAP+旋锻处理后,在 pH 值为 6.8、氟离子浓度为 0.3 g·L<sup>-1</sup> 的口腔唾液模拟液中进行腐蚀行为检测,结果表明:对于化学成分相同的材料,经过 ECAP+旋锻复合细化处理后,其在口腔唾液模拟液中的耐蚀性均有所提高。与纯锆相比,CP-Ti 的开路电位更正,自腐蚀电流密度更小,极化电阻值更大,因此,CP-Ti 比工业纯锆更加耐腐蚀。王铎<sup>[34]</sup>利用高压扭转技术(high pressure torsion, HPT)对制备的超细晶纯钛在模拟体液的腐蚀环境中的研究表明。扭转圈数的增加使晶粒尺寸更小更细,说明更小更细的晶粒耐蚀性更好。Lei 等<sup>[35]</sup>在室温下对生物医学 β 型 TiNbZrFe 合金进行了

60 min 的表面机械磨损处理(SMAT),研究了表面纳米化对 TiNbZrFe 合金在生理环境中的耐蚀性的影响。结果表明,纳米化处理后,该合金在深度为 30 μm 的表面层中形成了尺寸为 10~30 nm 的晶体,并且在 0.9% NaCl 和 0.2% NaF 溶液中,与粗糙晶粒表面相比,纳米晶化晶粒表面表现出更高的阻抗、更高的正腐蚀电位和更低的腐蚀电流密度。其耐蚀性的提高可归因于在 TiNbZrFe 合金的纳米晶表面快速形成的稳定致密的钝化膜。Reshadi 等<sup>[36]</sup>对经过 ECAP 处理的 CP-Ti 进行等离子电解氧化(plasma electrolytic oxidation, PEO),并在室温下使用林格氏液对其进行电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试,结果表明:PEO 涂层的 UFG CP-Ti 的耐蚀性高于未涂层的 CP-Ti 和 UFG CP-Ti,同时与 PEO 涂层 CG CP-Ti 相比,PEO 涂层的 UFG CP-Ti 表现出更高的抗腐蚀保护性能。Suzuki 等<sup>[37]</sup>通过多向锻造制备了 UFG CP-Ti,并将其与常规 CP-Ti 进行比较,评估了中密度纤维板纯钛(medium density fiberboard, MDF-Ti)在氟化物溶液中的电化学性能和腐蚀行为。结果表明:MDF-Ti 表现出与 CG-Ti 相似的电化学行为,并且 NaF 溶液不会对 Ti 或 MDF-Ti 产生严重腐蚀。然而,将 MDF-Ti 浸入酸化的氟化物磷酸盐溶液(acidulate phosphate fluoride, APF)中显示,其在较短的浸入时间内比 Ti 具有更好的耐腐蚀性,这对口腔植入物或硬组织修复极具意义。Fattah-Alhosseini 等<sup>[38]</sup>通过累积叠轧(accumulative roll bonding, ARB)工艺成功制备了纳米晶 CP-Ti,并在 37 ℃ 林格氏液中对其进行了电化学测试,极化曲线表明:与退火粗晶 CP-Ti 相比,纳米晶 CP-Ti 腐蚀电流密度有所降低,耐蚀性明显改善。许晓静等<sup>[39]</sup>以 CG 和 UFG CP-Ti 为基材,对其电化学抛光表面在室温模拟体液中的动电位极化曲线及电化学抛光表面参数研究发现:UFG CP-Ti 除击穿电位( $E_b$ )显著增高外,自腐蚀电位( $E_0$ )、腐蚀电流密度( $I_0$ )、腐蚀速率( $V_0$ )都明显降低,说明相比于 CG CP-Ti, UFG CP-Ti 电化学抛光表面的抗腐蚀性能明显较优。人体体液中大量的电解质,容易引起金属植入物电化学腐蚀并导致金属离子和衍生物的沉淀,其腐蚀产物对人体组织易产生影响,如细胞毒性、超敏反应和致癌作用等。因而超细晶钛及钛合金作为生物医用金属首选材料在改善其耐蚀性上尤为重要。

### 3 生物医用超细晶钛及钛合金的生物相容性

生物相容性不单是指材料本身的性质,还是材料与机体环境相互作用的结果。在生物材料植入人体后,二者便开始互相影响,直到产生的影响达到了新的平衡或者取出植入物为止。与人体生物相容性差异较小的植入



材料可作为一次性材料,安全性较高,如骨折后只需一次手术即可,不用二次手术去除的植入物。材料生物相容性包括2方面:生物安全性和生物功能性。目前,从生物安全性角度出发,认为Pd, Ta, Nb, Zr, Ti及Sn等金属材料性能好;从生物功能性角度考虑,在元素周期表所有70多种金属元素中,Zr和Ti是支持造骨细胞的生长和骨质接合的最好的元素。综合二者考虑,在金属材料中,Ti与人体具有最优的生物相容性。麻西群等<sup>[40]</sup>采用610℃退火及冷轧的方式制备了UFG TLM钛合金(一种近 $\beta$ 型的医用合金)复合板材,该板材表面光亮平整,并且在经80%冷轧变形后保持较高强度的同时,弹性模量可达到38 GPa,与人体骨的模量匹配性较好。Xu等<sup>[41]</sup>通过ECAP工艺制备了UFG纯钛,其具有与Ti-6Al-4V相当的力学性能,此外,通过微弧氧化(micro-arc oxidation, MAO)和水热处理相结合的方法,在CP-Ti和UFG纯钛上制备了 $\text{TiO}_2$ -羟基磷灰石( $\text{TiO}_2$ -HA)涂层,以提高它们的细胞相容性。结果表明:与使用CP-Ti作为基材的常规涂层相比,在UFG纯钛上形成的此类涂层具有额外的亲水性(更小的接触角和更大的表面能)和更好的细胞相容性(更高的细胞增殖率,更大的成骨细胞扩散面积和更强的细胞骨架肌动蛋白荧光强度)。Carlos等<sup>[42]</sup>为了确定骨整合的程度,在新西兰兔中植入经机械加工但未经表面处理的CP-Ti和UFG Ti的微型植入物,并在实验过程中加载模拟植入物所处的实际环境,将2个微型植入物通过NiTi弹簧固定并保持8周后,测量其移除扭转。结果显示:UFG Ti种植体表现出 $18.9 \text{ N} \cdot \text{cm}$ 的移除扭转,略高于CP-Ti,因此,UFG-Ti比CP-Ti更适合骨整合。XU等<sup>[43]</sup>为了进一步提高Ti表面的生物活性,利用ECAP工艺制备UFG纯钛,并在含Ca, P和Si的电解质中通过MAO在UFG纯钛上制备了多孔二氧化钛涂层,进一步通过细胞毒性实验、细胞增殖试验和粘附行为的检查来评价改性涂层的细胞相容性。结果表明:UFG纯钛在MAO后的细胞毒性为0级,且能显著促进成骨细胞的早期粘附和后期增殖,显示出较高的生物活性。程刚良<sup>[44]</sup>对ECAP前后纯钛分别在林格氏液( $4.305 \text{ g NaCl}+0.245 \text{ g CaCl}_2+0.15 \text{ g KCl}+500 \text{ mL H}_2\text{O}$ )和生理盐水( $4.5 \text{ g NaCl}+500 \text{ mL H}_2\text{O}$ )模拟体液中体外浸泡试验,以及通过对ECAP变形前后纯钛表面进行SEM扫描可知,经体外浸泡后,纯钛表面生成无机盐类物质,且经ECAP处理的纯钛表面生成物质的数量较未经ECAP处理纯钛表面生成的多,因而经ECAP变形工艺处理后,纯钛的表面活性得到提高。Chappuis等<sup>[45]</sup>对4级CP-Ti进行ECAP,然后进行冷拔工艺,获得平均晶粒尺寸为300 nm的UFG Ti。经金相评估和表面表征后,将UFG Ti

和CP-Ti植入物插入小型猪的下颌骨和上颌骨中,愈合4周和8周后,通过生物力学扭矩输出分析、组织形态计量学评估和微CT分析评估骨整合。结果表明:UFG Ti的金相学性能明显优于CP-Ti,在低(上颌骨)或高(下颌骨)骨密度的环境中,UFG Ti和CP-Ti之间没有显著差异,即使骨矿物质密度低,也获得了高的骨-植入物接触值;与CP-Ti相比,UFG Ti形成了亲水性的纳米图案表面,具有优越的金相学性质和高水平的骨整合度,因此,UFG Ti更具治疗潜力,可作为开发直径较小的植入物的未来策略,以实现微创治疗理念,降低患者发病率,并降低患者护理成本。张强等<sup>[46]</sup>利用细胞生长抑制法(MTT比色法)对通过ECAP制备的UFG Ti进行细胞毒性试验,结果表明,UFG Ti生物相容性良好。

#### 4 生物医用超细晶钛及钛合金的力学性能

因外伤、肿瘤等因素导致骨、关节损伤,需重建骨支架的部位以及在承受人体作用受力较大的部位(如弯曲,扭转,挤压等)需要耐磨性好、强度大的生物钛及钛合金,防止出现植入体的松落或者失效等现象。Naseri等<sup>[47]</sup>通过拉伸、三点弯曲、夏比冲击和维氏显微硬度试验对ECAP处理前/后的CG/UFG CP-Ti的力学性能进行了比较,结果发现:在ECAP变形3次后,CP-Ti拉伸强度从174增加到了273 MPa,显微硬度从489.6增加到了790.4 MPa,并且弯曲极限强度也从664增加到了1275 MPa,夏比冲击能量没有显著变化,说明合金强度的增加并不影响其冲击韧性,ECAP处理显著提高了生物用钛及钛合金的延展性和抗弯曲性。Palón等<sup>[48]</sup>对采用顺应性剧烈塑性变形(conform-severe plastic deformation, conform-SPD)和旋锻技术加工的CP-Ti(2级)的力学性能和显微组织观察发现:conform-SPD加工极大地改善了初始CP-Ti的微观结构,使其产生了等轴晶粒,且平均粒径为320 nm,随后的旋锻技术加工导致细晶粒被拉长。经过一次conform-SPD和随后的旋锻加工,可最终得到强度为1060 MPa、伸长率为12%,且在室温下疲劳极限为396 MPa的超细乃至纳米晶体微观结构的高强度线材,其可用于医疗植入物中,且可批量性生产。Pippenger等<sup>[49]</sup>采用连续ECAP工艺制备UFG Ti,之后将UFG Ti表面经过喷砂和酸蚀处理,然后在所有样品上培养人小梁骨源性成骨细胞前体细胞,分别检查培养4和28 d后的细胞相容性和矿化作用,并在植入后4周,在兔体内模型中进行生物力学拔出测量。结果发现:在所有样品上,细胞的附着和扩散都是基本相当的,但是经过亲水处理的样品表面矿化度更高,UFG Ti的屈服强度、拉伸强度以及疲劳强度分别比Ti高40%,45%和34%,证明

了 UFG Ti 制成的植入物不但具有出色的细胞相容性和骨整合性,同时还具有比 Ti 更优异的力学性能。吴玉禄<sup>[50]</sup>在室温下采用 B<sub>c</sub> 路径对 CG 纯钛进行内角为 120°、外角为 20°、挤压速度为 4 mm·min<sup>-1</sup> 的 4 道次挤压,观察其组织结构及力学性能。结果表明:制备的 UFG Ti 材料的晶粒细化均匀,平均晶粒尺寸约为 300 nm,维氏硬度由 CG 纯钛的 1499 提高为 2488 MPa,拉伸和压缩屈服强度分别为 682 和 700 MPa,较 CG 纯钛的拉伸和压缩屈服强度分别提高了 51% 和 53%,同时保留了 CG 纯钛良好的延伸率和弹性模量。林正捷<sup>[51]</sup>对不同挤压道次和挤压温度下的  $\beta$  合金 Ti-35Nb-3Zr-2Ta 的组织与性能观察发现:4 道次 500 °C 挤压温度下的  $\beta$  合金 Ti-35Nb-3Zr-2Ta 的抗拉强度达到 765 MPa,延伸率约为 16.5%,弹性模量仅为 59 GPa,超弹性应变和可回复应变最大,可达 1.4% 和 2.7%,说明经 ECAP 处理后 Ti-35Nb-3Zr-2Ta 合金是一种非常理想的可替代骨组织的医用材料。Leon 等<sup>[52]</sup>在 200 °C 下对钛棒进行 6 道次 C 方式的 ECAP 处理,结果发现,获得的钛棒呈现出平均晶粒尺寸为 150 nm 的等轴晶以及在室温下显示出 1190 MPa 的屈服强度和 1250 MPa 的极限拉伸强度。国内外的众多学者<sup>[53-59]</sup>通过 ECAP 及其他的剧烈塑性变形方法对钛及钛合金进行了力学性能的研究,结果表明细晶钛较 CG 钛在各方面的性能均有所改善。

## 5 生物医用超细晶钛及钛合金的疲劳性能

在体内永久或半永久地发挥生理功能是金属作为植入物材料的最佳状态。以金属人工关节为例,在人体内服役 15 年以上即半永久状态。植入物材料长时间在人体环境中必然会受到周期性外力的作用,因此对植入物材料的疲劳性能要求较高,提高材料的疲劳强度可以有效地提高材料的使用寿命。有研究表明,通过细化晶粒可提高金属材料的疲劳寿命。Sajadifar 等<sup>[60]</sup>研究了晶粒尺寸对钛的超高周疲劳(very high cycle fatigue, VHCF)行为的影响。结果表明:经 ECAP 处理后 4 级钛由于其 UFG 结构而提高了其在环境温度下的强度。因而在循环载荷下,UFG Ti 对样品几何形状表现出相对较高的灵敏度,在高周疲劳条件下表现出更好的疲劳性能和耐久力,证明了通过 SPD 加工可提高样品的机械强度,从而提高了其对裂纹成核及扩展的抵抗力。但是,在 VHCF 中,在非常高的循环次数下,CG-Ti 和 UFG Ti 的疲劳性能都会有所收敛。这是由于 UFG Ti 中存在的微观结构不均匀性充当了微观结构的缺口,因此,应力增加促进了局部滑动活动,并最终导致了 UFG Ti 中过早地萌生裂纹。Sajadifar 等<sup>[61]</sup>研究了经 ECAP 制备的 UFG CP-Ti(4 级)的

高温循环变形响应(cyclic deformation response, CDR)行为。在高达 600 °C 的高温 and 0.2%~0.6% 的应变幅度下进行了低周疲劳试验,且除温度和应变幅度外,还研究了不同工艺路线对 UFG Ti 疲劳性能的影响。结果表明:ECAP 的 B<sub>c</sub> 挤压路径和 C 挤压路径都能使 UFG Ti 高角度晶界的体积分数增加,并能提高其在 400 °C 以下的疲劳性能。利用电子背散射衍射分析了影响 UFG Ti 循环力学行为的基本降解机理,结果显示,只有在高于 400 °C 的温度下才会发生严重的再结晶和晶粒长大,因此,UFG Ti 具有相对较好的循环稳定性。Katerian 等<sup>[62]</sup>将 4 级钛经过 Conform-SPD 和旋锻处理后,该 4 级钛力学性能明显增强,且疲劳强度也大大有所改善。Naseri 等<sup>[63]</sup>在室温下通过 B<sub>c</sub> 路径,以 135°对 CG CP-Ti 进行 ECAP 变形。显微组织分析表明,经 ECAP 处理后 CG CP-Ti 转变为 UFG 组织。对 CG 和 UFG CP-Ti 进行拉伸和轴向疲劳试验。结果表明,UFG CP-Ti 比 CG CP-Ti 具有更高的拉伸强度和疲劳强度,CP-Ti 在 0~3 道次 ECAP 处理后 UFG CP-Ti 的疲劳试验表明,随着道次的增加,样品疲劳寿命增加。作者课题组<sup>[64, 65]</sup>通过对 CP-Ti 进行 ECAP+旋锻复合细化工艺变形处理后,进一步对其进行低周与高周疲劳测试,结果表明:UFG CP-Ti 的低周疲劳寿命是原始纯钛的 2~3 倍,200 °C 退火 60 min 后 UFG CP-Ti 的疲劳极限值  $\sigma_{-1}$  为 376.5 MPa,比未退火 UFG CP-Ti 的疲劳极限值提高 56.5 MPa。Naseri 等<sup>[66]</sup>使用 Al-7075 套管对 2 级 CP-Ti 在室温下进行 3 道次 ECAP 的变形,然后进行拉伸和轴向疲劳测试,结果表明:UFG CP-Ti 比 CG CP-Ti 具有更高的拉伸强度和疲劳强度,可作为生物材料用于植入物的生产。Medvedev 等<sup>[67]</sup>对 2 级钛 Ti-6Al-4V 进行了 ECAP 及热机械加工处理后,其拉伸性能和疲劳强度都显著提高,甚至优于传统的 Ti-6Al-4V。Roberto 等<sup>[68]</sup>通过压缩/拉伸循环应力控制试验和循环塑性应变控制试验对钛种植体的疲劳性能进行了评估,结果表明,ECAP 处理提高了钛种植体在循环弯曲下的疲劳抗力。然而,这种抗疲劳性的增加对 1 级 CP-Ti 来说可能不足以使其用于种植体的制造。

## 5 结 语

随着人口老龄化的加剧以及社会意外事故的频繁发生,医疗市场对人体植入物的需求越来越大。钛作为与人体复杂环境相对较适合的金属材料,近年来得到了大量的研发与应用,为人类的健康做出了巨大的贡献。由于钛金属本身强度低、耐磨损性差,科学家们采用剧烈塑性变形来改善其相关性能。剧烈塑性变形工艺也未实现大量的工厂化生成,即生产效率低,对超细晶金属材

料加工方式的改进也迫在眉睫。其次,钛虽然与其他金属相比弹性模量较低,但与人骨相比其弹性模量还是较高,目前表面改性技术近年来被大量应用于钛材料以改善其生物相容性,因而大大的提高了材料的使用成本。综上,通过合理有效的方法来改善钛材料植入人体后所带来的劣性且降低钛材料的生产成本是钛金属医用材料发展的2个基本要求。

## 参考文献 References

- [1] KARTHIKA P, OLHA B, MING C, *et al.* Materials[J], 2017, 10(8): 884-896.
- [2] ZHANG L C, CHEN L Y. Advanced Engineering Materials[J], 2019, 21(4): 1-29.
- [3] HASSAN N, RAMADAN D R, ELBARDAN A A, *et al.* Monatshefte Für Chemie-Chemical Monthly[J], 2019, 150(10): 1761-1771.
- [4] IVANOVA E P, BAZAKA K, CRAWFORD R J. New Functional Biomaterials for Medicine & Healthcare[J], 2014: 187-219.
- [5] WEI Y, ZHANG H, XIAO J, *et al.* Research on the Preparation and Mechanical Properties of Biomedical Metallic Materials[C]//Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering. Paris: Atlantis Press, 2015.
- [6] 张永涛, 刘汉源, 王昌, 等. 热加工工艺[J], 2017, 46(4): 21-26.
- [7] ZHANG Y T, LIU H Y, WANG C, *et al.* Hot Working Technology[J], 2017, 46(4): 21-26.
- [8] KATEINA M, JAN P, GERGELY N, *et al.* Crystals[J], 2020, 10(6): 422-435.
- [9] PACIFICI L, DE A F, OREFICI A, *et al.* Oral & Implantology[J], 2016, 9: 107-111.
- [10] MONIKA S, YASHPAL S, POOJA A, *et al.* World Journal of Clinical Cases[J], 2015, 3(1): 52-57.
- [11] CHEN S, USTA A D, ERITEN M, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2017, 315: 220-231.
- [12] TOPOLSKI K, ADAMCZYK-CIESLAK B, GARBACZ H. Journal of Materials Science[J], 2020, 55: 4910-4925.
- [13] SALEEM S, AHMAD R, AYUB R, *et al.* Applied Surface Science[J], 2017, 394(feb. 1): 586-597.
- [14] MANMEET K, SINGH K. Materials Science and Engineering: C[J], 2019, 102: 844-862.
- [15] 任军帅, 张英明, 谭江, 等. 材料导报[J], 2016, 30(2): 384-388.
- [16] REN J S, ZHANG Y M, TAN J, *et al.* Material Guide[J], 2016, 30(2): 384-388.
- [17] JACOB M V, BAZAKA K. Electronics[J], 2013, 2: 1-34.
- [18] BAZAKA K J M, CHRZANOWSKI W, OSTRIKOV K. RSC Advances[J], 2015, 5(60): 48739-48759.
- [19] 唐金成. 生物医用钛表面拓扑结构的构建及其对生物相容性的影响[D]. 长沙: 湖南大学, 2019.
- [20] TANG J C. Construction of Biomedical Titanium Surface Topology and its Influence on Biocompatibility[D]. Changsha: Hunan University, 2019.
- [21] 金旭丹, 杨晓康, 魏芬绒, 等. 世界有色金属[J], 2018, 499(7): 283-286.
- [22] JIN X D, YANG X K, WEI F R, *et al.* Nonferrous Metals of the World[J], 2018, 499(7): 283-286.
- [23] 项娟. 等径弯曲通道变形超细晶钛基复合材料的组织演变与性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2019.
- [24] XIANG J. Research on Microstructural Evolution and Property of Ultra-fine-Grained Titanium Matrix Composites Processed by Equal-Channel Angular Pressing [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019.
- [25] SMIRNOV I V. Technical Physics[J], 2019, 64(4): 497-505.
- [26] VISHNOI M, MURUGAN S S, KUMAR A N V, *et al.* Materials Today: Proceedings[J], 2019(8): 185-194.
- [27] SEMENOVA I P, POLYAKOVA V V, DYAKONOV G S, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2019, 22(1): 1-7.
- [28] SEMENOVA I P, POLYAKOV A, POLYAKOVA V V, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2017, 696: 166-173.
- [29] 谷艳霞, 马爱斌, 江静华, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2017, 46(12): 3639-3644.
- [30] GU Y X, MA A B, JIANG J H, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2017, 46(12): 3639-3644.
- [31] 魏芬绒, 王海, 金旭丹, 等. 世界有色金属[J], 2018, 518(2): 260-262.
- [32] WEI F R, WANG H, JIN X D, *et al.* Nonferrous Metals of the World[J], 2018, 518(2): 260-262.
- [33] MAHMOODIAN R, ANNUAR N S M, FARAJI G, *et al.* JOM[J], 2017, 69: 691-698.
- [34] 牛京喆, 孙中刚, 常辉, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2019, 48(5): 1697-1706.
- [35] NIU J Z, SUN Z G, CHANG H, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2019, 48(5): 1697-1706.
- [36] 乔丽英. 镁基生物材料的表面改性和生物相容性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008.
- [37] QIAO L Y. The Biocompatibility and Surface Modification of Magnesium-based Materials[D]. Chongqing: Chongqing University, 2008.
- [38] GURAO N, MANIVASAGAM G, GOVINDARAJ P, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2013, 44(12): 5602-5610.
- [39] 周清, 程刚良, 徐军, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2015, 44(1): 204-208.
- [40] ZHOU Q, CHENG G L, XU J, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2015, 44(1): 204-208.
- [41] 刘冰. ECAP和热处理对CP-Ti和Ti-0.2Pd在模拟体液中耐腐蚀性的影响[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2015.
- [42] LIU B. Influence of ECAP and Heat Treatment on the Corrosion Resistance of CP-Ti and Ti-0.2Pd in the Simulated Fluid[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2015.
- [43] IRFAN O M, AL-MUFADI F A, DJAVANROODI F. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2018, 49(11): 5695-5704.
- [44] 胡佳乔. ECAP+旋锻制备超细晶工业纯钛、纯锆腐蚀行为研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.



- HU J Q. Investigation on Corrosion Behavior of Ultrafine-Grained CP-Ti and CP-Zr Processed by ECAP+Rotary Swaging[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018.
- [34] 王铎. 高压扭转超细晶纯钛腐蚀行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- WANG D. Corrosion Behavior of Ultrafine Grained Pure Titanium under High Pressure Torsion[D]. Haerbin: Haerbin Institute of Technology, 2017.
- [35] JIN L, CUI W F, SONG X, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2014, 24(8): 2529–2535.
- [36] RESHADI F, FARAJI G, BANIASSADI M, *et al.* Surface & Coatings Technology[J], 2017, 316: 113–121.
- [37] SUZUKI G, HOSHI N, KIMOTO K, *et al.* Dental Materials Journal[J], 2019, 38(5): 845–853.
- [38] FATTAH-ALHOSSEINI A, ANSARI A R, MAZAHARI Y, *et al.* Materials Science & Engineering[J], 2017, 71: 771–779.
- [39] 许晓静, 盛新兰, 张体峰, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2013, 42(10): 2053–2056.
- XU X J, SHENG X L, ZHANG T F, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2013, 42(10): 2053–2056.
- [40] 麻西群, 于振涛, 牛金龙, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2014, 43(s1): 152–155.
- MA X Q, YU Z T, NIU J L, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2014, 43(s1): 152–155.
- [41] XU L, LI J, XU X, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(51): 47680–47694.
- [42] CARLOS, NELSON, ELIAS, *et al.* Journal of Materials Research and Technology[J], 2013, 2(4): 340–350.
- [43] XU L, WU C, LEI X, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2018, 2(44): 12–22.
- [44] 程刚良. 生物医学纯钛 ECAP 的力学性能及表面活性研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2014.
- CHENG G L. Biomedical ECAP Pure Ti Mechanical Properties and Surface Activity[D]. Nangjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014.
- [45] CHAPPUIS V, MAESTRE L, BÜRKI A, *et al.* Biomaterials Science[J], 2018, 6(9): 2448–2459.
- [46] 张强, 辛海涛, 吴玉禄, 等. 实用口腔医学杂志[J], 2014, 30(3): 302–305.
- ZHANG Q, XIN H T, WU Y L, *et al.* Journal of Practical Stomatology[J], 2014, 30(3): 302–305.
- [47] NASERI R, KADKHODAYAN M, SHARIATI M. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2017, 27(9): 1964–1975.
- [48] PALÁN J, PROCHÁZKA R, DŽUGAN J, *et al.* Materials[J], 2018, 11(12): 2522.
- [49] PIPPENGER B E, ROTTMAR M, KOPF B S, *et al.* Clinical Oral Implants Research[J], 2019, 30(1): 99–110.
- [50] 吴玉禄. 超细晶纯钛微种植体形态优化设计与制备及其理化特性和骨整合性能的研究[D]. 西安: 第四军医大学, 2017.
- WU Y L. The Study of Physicochemical Properties and Osseointegration of an Ultrafine-Grained Titanium Mini Dental Implant after Morphology Optimization[D]. Xi'an: Fourth Military Medical University, 2017.
- [51] 林正捷. ECAP 工艺对新型生物医用 $\beta$ 钛合金组织与性能的影响[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.
- LIN Z J. Effect of ECAP Process on Microstructure and Properties of New Biomedical  $\beta$  Titanium Alloy[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2014.
- [52] MISHNAEVSKY L, LEVASHOV E, VALIEV R Z, *et al.* Materials Science & Engineering R[J], 2014, 81: 1–19.
- [53] WRONSKR M, WIERZBANOWSKI K, WOJTAS D, *et al.* Metals & Materials International[J], 2018, 24: 802–814.
- [54] ANSARIAN I, SHAERI M H, EBRAHIMI M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 32(7): 857–868.
- [55] WOJTAS D, WIERZBANOWSKI K, CHULIST R, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 837: 155576.
- [56] 刘晓燕, 赵西成, 杨西荣, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2017, 046(3): 669–674.
- LIU X Y, ZHAO X C, YANG X R, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2017, 046(3): 669–674.
- [57] KAWAKO J, WRONSKI M, BIEDA M, *et al.* Materials Characterization[J], 2018, 141: 19–31.
- [58] MUHAMMAD J, ANDRZEJ R, SONIA B, *et al.* Procedia Engineering[J], 2017, 207: 1481–1486.
- [59] YANXIA G, AIBIN M, JINGHUA J, *et al.* Rare Metal Materials & Engineering[J], 2017, 46(12): 3639–3644.
- [60] SAJADIFAR S, WEGENER T, YAPICI G, *et al.* Theoretical and Applied Fracture Mechanics[J], 2019, 104: 102362.
- [61] SAJADIFAR S, YAPICI G, DEMLER E, *et al.* International Journal of Fatigue[J], 2019, 122: 228–239.
- [62] KATERIAN M, JAN P, GERGELY N, *et al.* Crystals[J], 2020, 10(6): 1–22.
- [63] NASERI R, HIRADFAR H, SHARIATI M, *et al.* Archives of Civil & Mechanical Engineering[J], 2018, 18(3): 755–767.
- [64] 张欠欠. 复合细化超细晶纯钛的低周疲劳行为[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
- ZHANG Q Q. Low Cycle Fatigue Behavior of Ultra-fine Grained Pure Titanium Processed by ECAP and Rotary Swaging[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018.
- [65] 罗雷, 赵西成, 杨西荣, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2017, 46(7): 1929–1934.
- LUO L, ZHAO X C, YANG X R, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2017, 46(7): 1929–1934.
- [66] NASERI R, HIRADFAR H, SHARIATI M, *et al.* Archives of Civil & Mechanical Engineering[J], 2018, 18(3): 755–767.
- [67] MEDVEDEV A, NG H P, LAPOVOK R, *et al.* Materials Letters[J], 2015, 145(15): 308–311.
- [68] FIGUEIREDO R B, DE C, BARBOSA E R, *et al.* Materials Science & Engineering A[J], 2014, 619(1): 312–318.