

泡沫或多孔钛的制备方法研究进展

肖 健¹, 邱贵宝²

(1. 江西理工大学, 江西 赣州 341000)

(2. 重庆大学, 重庆 400044)

摘 要: 泡沫或多孔钛是近年来快速发展起来的一类新型钛合金材料。它们兼具结构和功能的双重属性, 在航空航天, 生物医学, 潜艇, 汽车和环保等领域有着广阔的应用前景。本文综述了泡沫或多孔钛制备方法研究的最新进展。这些方法可以归纳为两类: 第一类是基于粉末冶金, 而第二类是基于物理或化学合成。详细介绍了每种方法的制备过程、工艺特点、所制备泡沫或多孔钛的孔结构特征和性能参数。通过比较分析, 最后指出了泡沫或多孔钛制备方法研究的发展趋势。

关键词: 泡沫; 多孔; 钛; 制备方法

中图分类号: TG146.2+3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)06-1734-15

泡沫钛和多孔钛都可以用来描述含有大量孔隙的钛材料。学术界对这两个术语尚没有进行严格的界定, 绝大多数学者视它们为同一概念。为此, 本文统一使用泡沫钛。当然, 在某些特殊情况下也会使用多孔钛。

和传统的致密钛材料相比, 泡沫钛的诸多优点已是众所周知的^[1, 2]。即, 它能够在减轻材料重量的同时保持出色的力学性能、优异的耐腐蚀性和良好的生物相容性。目前, 泡沫钛用作骨科植入材料^[3, 4]、动力电池的电极材料^[5, 6]、催化剂载体材料^[7]、吸声材料^[8]和电磁屏蔽材料^[9]均有文献报道。2014年, 在中国深圳举办的第一届新材料行业资本技术峰会上, 泡沫金属被列为未来最具发展潜力的十大新材料之一。作为泡沫金属大家族中的重要一员, 泡沫钛正日益受到全球各国的高度关注。

2000年, 来自德国尤里希研究所的 M. Bram 等人^[10]发表了一篇关于制备高孔隙钛零件的论文。高孔隙钛零件也就是后来人们所称的泡沫钛。所使用的制备方法是一种添加造孔剂的方法, 中文名称为添加造孔剂法或者造孔剂技术。这种方法是在钛粉中添加一种临时材料, 通过脱除临时材料来进行造孔。临时材料就是所谓的造孔剂, 如最初使用的尿素和碳酸氢铵等。在此后的数年间, 人们又相继开发出了多种其他制备方法。2004年, 来自美国西北大学的 Dunand 教授发表了一篇关于泡沫钛制备方

法的综述文献^[11]。在这篇文献中, 所有的制备方法都是基于粉末冶金。泡沫钛之所以不采用熔体发泡法, 主要归因于钛在高温下与空气中的氧气和氮气有着极端的化学亲和力。而粉末冶金提供了更低的成形温度, 从而降低了制备难度。根据孔的形成原理, 本文将制备方法划分为两类。第一类包括松装烧结、空心球粉末烧结、添加造孔剂和有机泡沫浸渍等方法, 它们的特点是孔隙率、孔径和孔形可以通过粉末预制坯中的原始孔进行调控。而第二类主要是蠕胀和超弹性膨胀法, 即捕获气体发生膨胀法(或气体卷入法), 其特点是孔的形状、大小、连通性和体积分数独立于粉末预制坯的原始孔。相较于第一类, 第二类所包含的方法由于存在工艺复杂而且难以制备高孔隙多孔泡沫钛等问题, 相关的研究甚少。而在第一类的众多方法中, 也只有添加造孔剂法继续得到了大量的研究。究其原因, 除了跟它的低成本和易操作等特点有关外, 还与它的可通过造孔剂来自由调控材料最终的孔隙结构和性能这一突出优点有关。而这一优点也是同类其他几个方法所不能比拟的。当然, 其他几种方法也的确是存在明显的不足之处。例如, 松装烧结的孔隙率太低且不能随意调控孔隙参数, 空心球粉末烧结不利于获得开孔结构, 有机泡沫浸渍法的试样尺寸不易控制且力学性能差。

作者曾采用添加造孔剂法进行了泡沫钛的研究

收稿日期: 2016-07-11

基金项目: 中央高校基本科研业务费 (106112015CDJZR135502); 国家自然科学基金 (51174243); 江西理工大学博士启动基金 (jxxjbs16019)

作者简介: 肖 健, 男, 1989年生, 博士, 讲师, 江西理工大学工程研究院, 江西 赣州 341000, 电话: 0797-8312705, E-mail: xiaojian@jxust.edu.cn

工作^[12-16]。当然,随着科学技术的进步,泡沫钛的制备方法也一直处于更新之中。从2004年至今,人们除了大量研究添加造孔剂法之外,又继续开发出了诸如浆料发泡、凝胶注模、冷冻铸造、3D打印、纤维烧结、脱合金和自蔓延高温合成等制备方法。对于这些方法,目前的文献尚比较零散,缺乏系统总结。因此,本文将进行较为详细的综述,希望能为本领域的学者们提供有价值的参考。

1 基于粉末冶金的制作方法

以钛粉为原料,采用粉末冶金的方法,在远低于金属钛熔点的温度下,钛粉骨架经过烧结形成多孔结构。

1.1 浆料发泡法

尽管熔体发泡法难以制备泡沫钛,但低温下的浆料发泡法却是一种可行的方法。图1显示的是该方法制备泡沫钛的过程示意图。首先,将一定量的分散剂、表面活性剂和发泡剂加入去离子水中配成溶液,接着加入钛粉充分搅拌制得分散均匀的浆料。然后,将制备好的浆料倒入模具中在40~60℃温度下进行发泡并干燥制成毛坯。最后,将毛坯放入真空炉中进行烧结。

李虎等人^[17]曾使用这一方法,以商业纯钛粉为原料,双氧水(H_2O_2)作为发泡剂,制备出了孔隙率介于34%~64%、抗压强度和杨氏模量分别介于81.2~500 MPa和1.356~5.074 GPa的泡沫钛。Chen等人^[18]采用同样的方法,制备出了孔隙率介于48%~76%的泡沫钛。结果显示,孔隙率为64%的泡沫钛的抗压强度和杨氏模量分别为 102 ± 10 MPa和 3.3 ± 0.8 GPa,而孔隙率为76%的泡沫钛则分别为 23 ± 10 MPa和 2.1 ± 0.5 GPa。这2种孔隙率的泡沫钛分别可作为潜在的承载条件下的临床应用和组织工程支架材料。接着,他们研究了孔隙率为76%的泡沫钛的生物相容性^[19]。结果表明,这一新型的泡沫

钛支架材料能够满足骨修复的要求。Zhao等人^[20]利用浆料发泡法制备出了孔隙率为 $74.3 \pm 3.8\%$ 的泡沫钛材料,并在其表面涂覆了一层仿生磷灰石。结果表明,这些经过生物活性处理的泡沫钛材料在狗的股骨中表现出良好的骨整合能力。朱亚平等人^[21]针对浆料发泡法制备的高孔隙率泡沫钛力学性能偏低的问题,研究了稀土氧化物 CeO_2 对泡沫钛力学性能的影响。结果表明,泡沫钛孔隙呈三维网络状,孔隙率介于71.6%~73.5%,孔径主要分布在100~700 μm ,且孔壁上分布着微米级的微孔。当氧化铈的加入量为0.2%时,泡沫钛表现出最优的生物力学相容性,其杨氏模量为2.08 GPa,抗压强度为60.19 MPa。Kato等人^[22]为了克服快速成型方法价格昂贵、造孔剂技术难以控制孔壁厚度均匀性和孔径大小以及有机泡沫浸渍法会提高金属含碳量等问题,采用浆料发泡法开发出了一种新型泡沫钛板。它们由小孔径构成且是连通型、孔隙率高达87%和化学成分满足四级钛的要求。体内细胞增殖实验表明,这一植入材料能够诱导细胞的生长,且它们的力学性能呈现出各向异性的特征,类似于人体松质骨。在阳极极化测试中,泡沫钛试样表现出了良好的细胞增殖和耐腐蚀性,这表明他们在整形外科应用中作为植入体材料极具潜力。Yamada等人^[23]最近利用该方法制备出了可用于脊椎融合术的泡沫钛,如图2所示。它的孔隙率大约是80%,大孔平均孔径是300 μm ,孔壁上所包含的微孔介于0.5~10 μm 。结果表明,这种新型的植入材料在脊椎融合术中不需要额外的骨移植,这对于患者而言具有重要的临床应用价值。然而,浆料发泡法虽然可以制备高孔隙率泡沫钛,但难以控制气泡的含量、分布和大小等参数。

1.2 凝胶注模法

凝胶注模法是美国橡树岭国家实验室在20世纪80年代发明的一种陶瓷近净尺寸成型工艺。与传统的陶瓷成型工艺相比,它的优越之处在于能制备

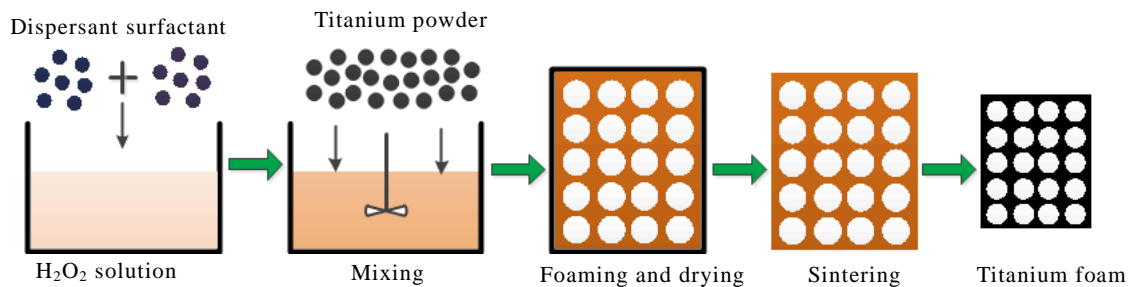


图1 浆料发泡法制备泡沫钛的过程示意图

Fig.1 Schematic illustration of titanium foams prepared by slurry foaming

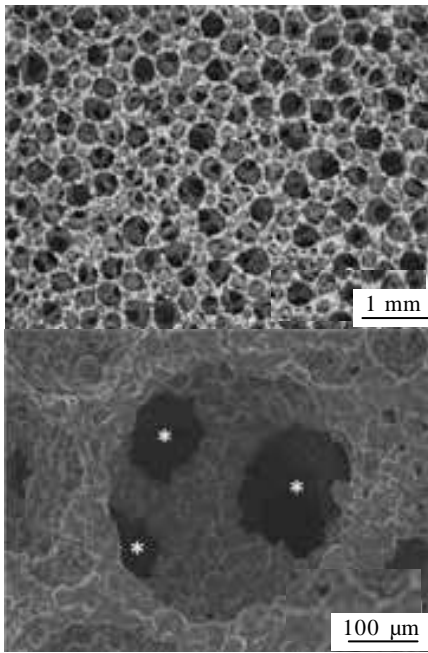


图 2 浆料发泡法制备的泡沫钛

Fig.2 Titanium foams prepared by slurry foaming^[23]

形状复杂部件。近年来，有学者尝试利用这一方法来制备泡沫钛，其过程示意图如图 3 所示。首先，将有机高分子单体、交联剂和引发剂以适当浓度溶解于去离子水中制成浓度均一透明的预混液；接着向预混液中加入分散剂和消泡剂后与钛粉混合搅拌，在保护气氛下球磨数小时后获得悬浮浆料；然后将经真空除泡后的浆料注入模具于一定温度下使凝胶反应充分进行，使浆料固化成为所需形状和尺寸的坯体；最后坯体经真空恒温干燥获得干坯后，在真空中进行脱脂和烧结。

北京科技大学粉末冶金材料研究所的郭志猛教授课题组是使用凝胶注模法来制备泡沫钛的主要研究团队。他们的研究主要集中在 2008~2012 年^[24-30]。前面 3 项工作是利用纯钛粉作为原料，后面 4 项工

作是利用钛合金粉末作为原料。根据他们的研究，凝胶注模法有利于实现高孔隙度、高开孔率、孔洞宏观分布均匀的复杂形状大件医用泡沫钛植入材料的制备。所以，他们的工作全部是关于利用这一方法制备生物医用泡沫钛材料。首先，他们利用纯钛粉作为原料，制备出了孔隙率介于 40.5%~53.8% 的泡沫纯钛^[24-26]。结果表明，合适的预混液单体浓度为 30% (质量分数)，单体/交联剂比例为 120:1，浆料固相含量为 34% (体积分数)。所制备的孔隙率为 46.5% 的泡沫钛的抗压强度和杨氏模量分别是 158.6 MPa 和 8.5 GPa，其力学性能与自然骨基本匹配。当在钛粉中分别添加 8% 的 Co 粉和 Mo 粉时，所制备的泡沫 Ti-8Co 和 Ti-7.5Mo 的孔隙率介于 38.34%~58.32%、孔径介于 5~102 μm，杨氏模量介于 7~25 GPa^[27]。图 4 显示的是凝胶注模法制备的类骨形泡沫 Ti-7.5Mo 材料。与泡沫纯钛相比，添加 Mo、Co 和 Nb 等合金元素提高了泡沫钛的力学性能，使其更适合作为医用植入材料^[28,29,30]。尽管凝胶注模法有着诸多优点，但其存在致命缺点是难以制备出高孔隙度的泡沫钛。

1.3 冷冻铸造法

冷冻铸造法是在含钛粉末原料中添加液相介质制成浆料，浆料经冷冻凝固后进行干燥加热，其中的液相介质不经过液态而直接升华成气体排出，剩余坯体再进行高温烧结。液相介质也称之为冷冻剂。目前，泡沫钛的冷冻剂主要是水和炭烯。图 5 显示的是水作为冷冻剂制备泡沫钛的过程示意图。这一过程同样适用于炭烯。

1.3.1 水作为冷冻剂

当利用水作为冷冻剂时，主要是考虑到了水凝固成冰之后在低温低压状态下经干燥加热后可不通过液态而直接升华成气体。由于水凝固成冰的过程具有方向性，所以通常在这一方法的前面加上术语

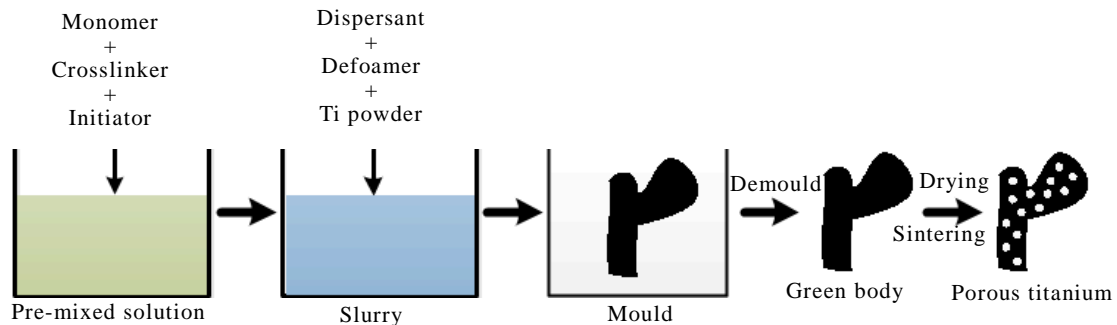


图 3 凝胶注模法制备泡沫钛的过程示意图

Fig.3 Schematic illustration of titanium foams prepared by gelcasting

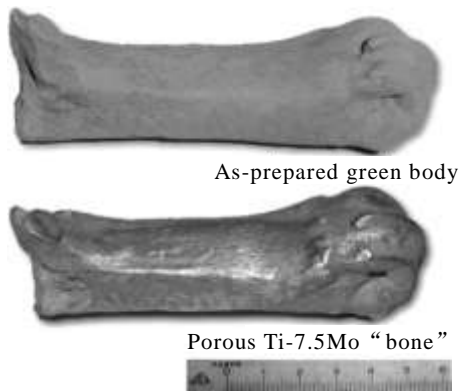


图 4 凝胶注模法制备的类骨泡沫钛材料

Fig.4 Titanium foams ‘bone’ prepared by gelcasting^[27]

“定向”。美国西北大学的 D. C. Dunand 教授研究团队以定向冷冻铸造法来制备泡沫钛。他们曾在 2008~2011 年做过这方面的研究工作^[31-33]。这些工作主要包括了冷冻铸造法的制备工艺以及所制备泡沫钛的结构特征和力学性能。图 6 显示的是所制备泡沫钛的微观形貌。其中，图 6a 是二维光学显微镜照片，图 6b 是同步辐射 X 射线断层扫描获得的三维重构图片。可以看到，孔具有一定的方向性，且呈现对齐和细长的形状。这是由于水的定向凝固所造成的。除了大孔，孔壁上还包含着一定数量并彼此独立的微观小孔。这一结构特征是粉末冶金法所特有的。因为钛粉在烧结过程难以达到完全的致密化。力学性能测试结果表明，泡沫钛的压缩模量、屈服强度和能量吸收随着烧结时间的增大和粉末粒度的减小而增大。

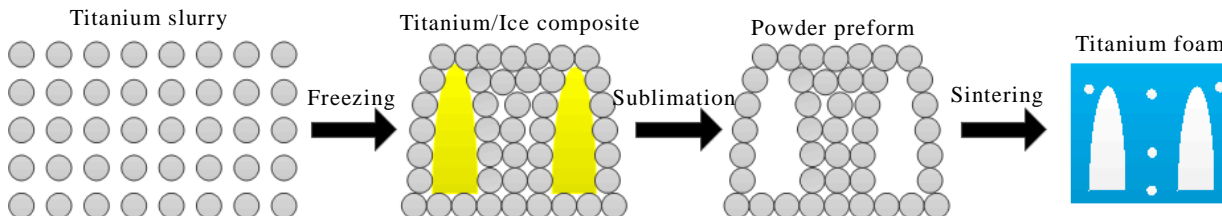


图 5 冷冻铸造法制备泡沫钛的过程示意图

Fig.5 Schematic illustration of titanium foams obtained by freeze casting

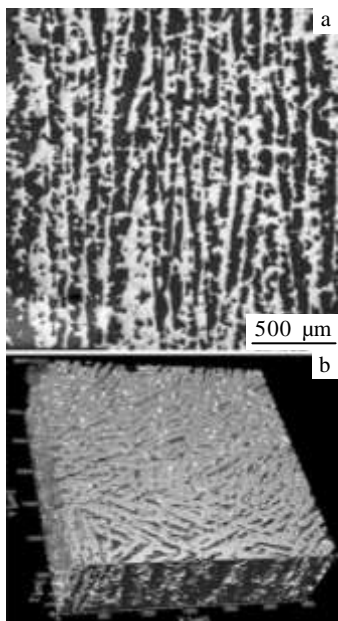


图 6 水作为冷冻剂制备的泡沫钛

Fig.6 Titanium foams prepared using water as freezing

mixture^[27]

1.3.2 炭烯作为冷冻剂

水作为冷冻剂的优点是非常环保，但缺点是需要 在 0℃ 以下进行。这给操作带来了不便。此外，也有学者认为水作为冷冻剂会给钛粉表面带来氧污染。所以，有学者就提出利用炭烯来作为冷冻剂。因为，炭烯的凝固点大约是 51~52 ℃，可以实现室温下的凝固和升华。韩国首尔大学的 S. W. Yook 教授课题组是利用炭烯作为冷冻剂来制备泡沫钛的主要研究团队。他们首先利用 TiH₂ 粉作为原料，采用冷冻铸造法制备出了孔隙率介于 49%~63%、抗压强度介于 81~253 MPa 的泡沫钛^[34]。接着，他们将凝固时间从 1d 增加到 4 和 7d^[35]。图 7 显示的是不同冷冻时间下所制备泡沫钛材料的扫描电镜照片。结果表明，不管哪种凝固时间，所有的试样都显示出相近的孔隙率 64%。但是，随着凝固时间的增加，孔径大小从 143 μm 增加到 271 μm。同时，由于钛骨架上微观小孔的减少，抗压强度从 48±10 MPa 增

加到 110 ± 17 MPa。他们指出, 这种兼具高抗压强度和连通型大孔径的多孔支架材料适合于作为承载构

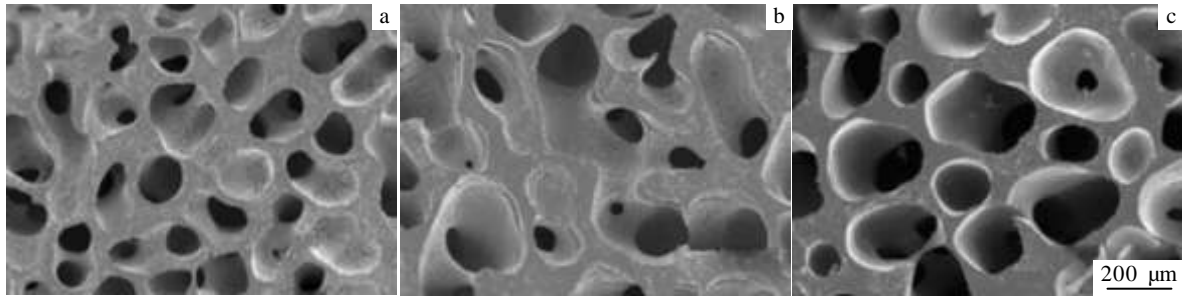


图 7 炭烯作为冷冻剂制备的泡沫钛

Fig.7 SEM micrographs of titanium foams prepared using camphene as freezing vehicle with various freezing time of 1 d (a), 4 d (b), and 7 d (c) at $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[35]

然而, 炭烯作为冷冻剂有几个局限性。第 1, 由于炭烯的凝固速度比水慢, 导致实际制备中对齐炭烯枝晶的长度很难增加。第 2, 大多数金属粉末表现出沉降的趋势。第 3, 现有冷冻铸造法制备泡沫钛的孔径最大是 $300\text{ }\mu\text{m}$ 。所以, 为了能够制备出高度对齐的大孔径泡沫钛材料, 他们提出了全新的解决办法, 即反向冷冻铸造法^[36]。它的主要概念是基于原料粉末的迁移, 而不是炭烯枝晶的生长。所以, 他们将原料粉末从 TiH_2 粉改成钛粉。反向冷冻铸造法包括两个步骤。首先是炭烯的单向凝固, 接着将包含炭烯的钛粉浆料倒在凝固的炭烯的上面, 随即在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下淬火冷却。其后, 所获得的双层结构材料(下层是凝固的炭烯层, 在它上面是钛粉-炭烯浆料层)在 $45.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下静置几个不同的周期时间。这允许钛粉向下面的单向凝固炭烯之间的通道有足够的迁移。图 8 显示的是不同冷冻时间下所获得的不同结构特征的泡沫钛材料的横截面扫描电镜照片。利用反向冷冻铸造法, 可以获得对齐的开孔结构, 孔径最大可达 $500\text{ }\mu\text{m}$, 孔隙长度最长可达 3 cm 的泡沫钛材料。

但是, 反向冷冻铸造法没有解决孔隙分布不均匀的问题, 于是他们又提出了动态冷冻铸造法^[37]。也就是在制备的过程中将钛粉-炭烯浆料倒入模具中进行旋转搅拌均匀。利用这一改进型方法, 他们制备出了孔隙率介于 $52\% \sim 71\%$ 、孔径大小介于 $95 \sim 362\text{ }\mu\text{m}$ 的泡沫钛。它们的扫描电镜照片如图 9 所示。这些试样显示了呈均匀分布的近球形孔洞结构。这揭示出炭烯在凝固过程中是均衡地长大。尽管炭烯作为冷冻剂可以实现室温下进行实验操作的问题, 然而炭烯本身具有毒性, 会危害人类的健康, 并对皮肤有刺激性。但是, 冷冻铸造法制备泡沫钛的文献在近几年尚没有更新报道。

1.4 3D 打印

3D 打印, 又称增材制造或者快速成型技术^[38]。有关 3D 打印技术的基本情况在教科书中已有详细的介绍, 在此不再赘述。在这一技术领域, 多孔钛这一术语使用较多。图 10 显示的是 3D 打印技术制备多孔钛的过程示意图。它主要包括模型设计、切片处理、层层打印和后处理等步骤。

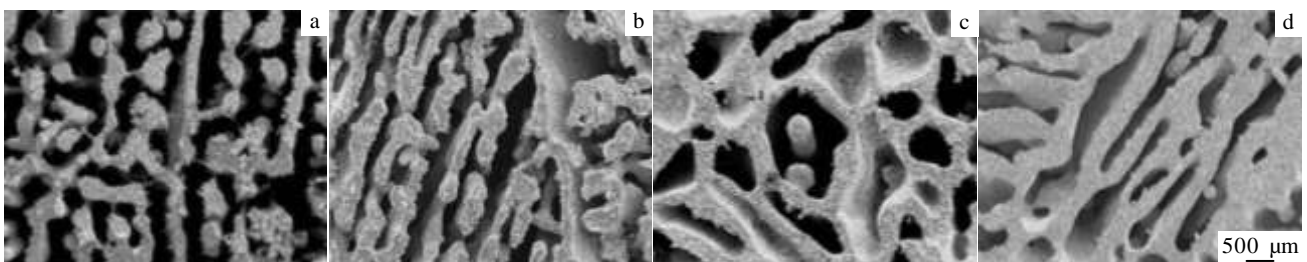


图 8 不同冷冻时间下制备的对齐多孔结构泡沫钛的横截面照片

Fig.8 Cross-sectional images of aligned porous structures for different casting time of titanium foams prepared by reverse

freeze casting: (a) 20 h: columnar structure (74%), (b) 24 h: co-existing columnar and lamellar structures (69%), (c) 36 h: most columnar structures have turned into lamellar structures (59%), and (d) 48 h: lamellar structure (51%)^[36]

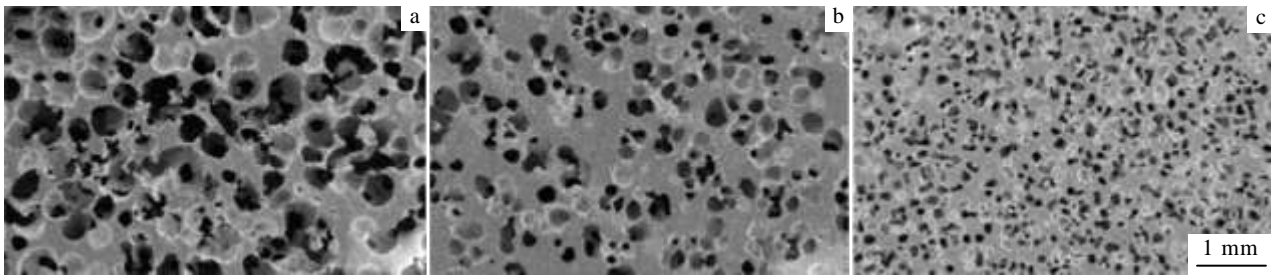


图 9 动态冷冻铸造法制备的泡沫钛

Fig.9 SEM images of titanium foams with various porosities prepared by dynamic freeze casting with various initial Ti contents (volume fraction)^[37]: (a) 15%, (b) 20%, and (c) 25%

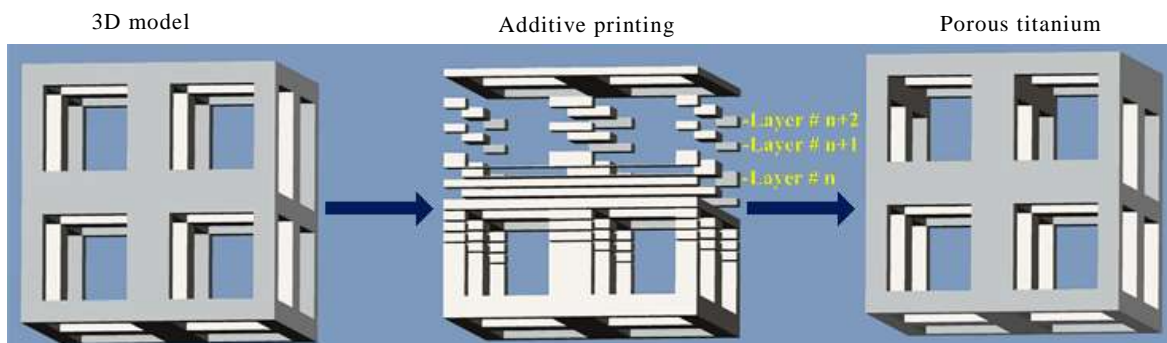


图 10 3D 打印技术制备多孔钛的过程示意图

Fig.10 Schematic illustration of porous titanium prepared by 3D printing technique

根据成型系统的不同,3D 打印又可细分为不同的技术方法。在多孔钛制备领域,主要有选择性激光烧结、选择性激光熔化、激光工程化净成形、电子束选区熔化和 3D 纤维沉积等几种主流技术。

1.4.1 选择性激光烧结

选择性激光烧结(selective laser sintering, SLS)是采用激光有选择性地分层烧结固体粉末,并使烧结成型的固化层层层叠加生成所需形状的零件^[39]。其整个工艺过程首先是在计算机上生成零件的 CAD 实体模型,然后将该实体模型离散化生成 STL 文件并利用切片软件读取 STL 文件,将零件切成一系列薄层,并生成每一层的扫描轨迹。接着进行铺粉,完成后开启数控系统来操控激光束,激光束按照该层截面轮廓在粉层上进行扫描照射,使粉末温度上升至熔点时进行烧结,从而与下层实现冶金结合。一层截面烧完后接着开始新一层截面的烧结,如此反复直至工件完全成型。最后将未烧结的粉末进行回收再利用,并取出成型件。

俄罗斯的 Shishkovsky 等人^[40, 41]最早采用 SLS 工艺来制备多孔钛。他们的工作主要是研究了多孔支架的生物相容性和力学行为。Liu 等人^[42]采用同样的方法制备出了多孔钛支架,如图 11 所示。这个打印件保持了模型的外观形状,但尺寸有所收缩。和模型的光滑表面相比,打印件的表面略显粗糙。试样的 SEM 微观形貌显示打印件含有大量的微孔。丁冉等人^[43]利用这一工艺获得了具有可控微结构的多孔钛支架,并探讨了这些支架的体外细胞相容性及修复节段性骨缺损的疗效。结果显示,这些支架在显著降低实体金属所固有的弹性模量的同时保持了很好的力学强度,能够提供承重部位的力学支撑。这表明,这些支架展现了良好的体外相容性,能够有利于长段骨缺损的修复。研究的成果为这种新型可控支架结构临床的进一步应用提供了一定的依据。同时,他们也指出,这种高强度、低模量的钛合金支架如何与生物活性涂层相结合以及软骨内成骨的演化机制尚未阐述清楚。曹鑫等人^[44]最近利用 SLS 工艺获得的多孔试样具有与自然骨极为相似的内部连通的微孔结构。支架的孔隙率可通过改变

工艺参数获得。经过表面涂层处理, 这些生物支架的外表面及内部微孔表面均出现了类骨磷灰石层, 实现了 HA 钙磷涂层的三维空间生长。尽管 SLS 工艺可以

制备出复杂形状的多孔钛, 但它存在着打印精度低、零件致密度低和力学性能差等一系列问题。

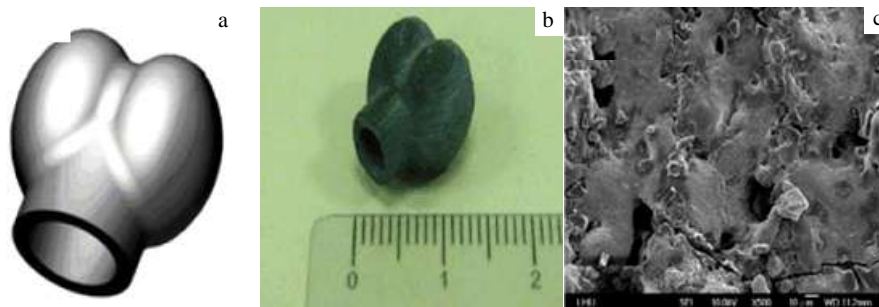


图 11 SLS 工艺制备的多孔钛支架

Fig.11 Biomedical titanium bone scaffolds obtained by SLS^[42]: (a) CAD photograph, (b) an actual part, and (c) SEM surface image of biomedical Ti bone scaffolds

1.4.2 选择性激光熔化

选择性激光熔化(selective laser melting, SLM)是通过直接熔化金属来成型的一种技术^[45]。它的工艺过程与 SLS 工艺类似, 不同之处仅在于它使用了更高功率的激光器, 即钕铝石榴石型激光器。而 SLS 工艺使用的是红外或者 CO₂ 激光器。由于使用了更高功率的激光器, 激光扫描熔化粉末将会形成瞬时熔池, 熔池再经过快速冷却来实现钛-钛间冶金结合。所以, SLM 工艺能够制备出致密度接近 100% 的零件。

Mullen 等人^[46]以简单八面体为单元结构, 利用 SLM 工艺获得了适合骨长入的多孔钛支架。这些支架的孔隙率介于 10%~95% 而抗压强度介于 0.5~350 MPa。Warnke 等人^[47]利用 SLM 工艺制备出了具有立方体单元结构的多孔钛支架材料。Wang 等人^[48]利用 SLM 工艺制备出了孔隙率大约是 70%、骨架相连和大尺寸孔径连通的多孔钛支架。Barbas 等人^[49]利用有限元软件开发和用力学表征了可应用于骨替代材料的 SLM 多孔钛。Habijan 等人^[50]研究了 SLM 多孔钛支架的生物相容性。结果表明, 骨髓间充质干细胞能够很好地在多孔钛支架的表面生长。Lipinski 等人^[51]则对 SLM 多孔钛的疲劳性能进行了模拟研究。Johan 等人^[52]利用 SLM 工艺制备出了十二面体结构单元的多孔钛支架, 并研究了这些支架用作缺损皮质骨时的生物相容性。结果表明, 这些支架材料在治疗大骨缺陷方面具有高机械完整性。Campanelli 等人^[53]利用 SLM 工艺制备出了具有微型点阵结构的、孔隙率介于 41%~78% 的多孔钛支架。Kim 等人^[54]利用 X 射线显微层析技术来定量表征 SLM 工艺制

备的多孔钛的结构和网络支架。结果表明, X 射线显微层析技术不仅能够提供 3D 定量的结构质量, 而且还可以提供反馈机制。这种改进的初始设计能够用来创造更加稳定和可靠的多用途多孔钛。

Yavari 等人^[55]通过对 SLM 多孔钛的表面进行热处理和阳极氧化, 获得了碳纳米管的外观层。图 12 显示的是多孔钛表面的扫描电镜照片。它显示了近乎完全致密的骨架。威留举等人^[56]利用 SLM 工艺制备出了截角八面体结构单元的多孔钛。结果显示, 孔隙率小于所设计值。Markhoff 等人^[57]利用 SLM 工艺制备出了 3 种不同结构特征的多孔钛(即, 立方体形、金字塔形和对角线形)。研究了这些支架在静态和动态细胞观察实验中的人类成骨细胞行为。结果表明, SLM 工艺制备的最高孔隙率、小尺寸孔径和金字塔形的特征被证明是最适合细胞增殖和迁移的结构。Matena 等人^[58]针对 SLM 多孔钛应用于改善血管的形成和成骨细胞的繁殖进行了研究。游嘉等人^[59]采用 SLM 工艺实现了钛金属多根牙种植体及其表面三维连通多孔结构的制造。结果表明, 采用 SLM 工艺制备的表面具有三维连通多孔结构的多根牙种植体成骨效能优于市售可吸收介质喷砂表面处理的种植体, 具有临床应用前景。Taniguchi 等人^[60]对 SLM 多孔钛支架进行了动物体内实验研究, 探索了孔径大小对兔骨形成的影响。结果表明, 孔径大小为 600 μm 的多孔钛支架由于具有合适的力学性能、高固定能力和快速的骨形成, 可以作为合适的骨科植入材料。

1.4.3 激光工程化净成形

激光工程化净成形 (laser engineered net

shaping, LENS)是一种在 SLS 工艺中引入激光熔覆的技术。众所周知,激光熔覆是一种表面改性技术。它是利用高能密度的激光束使熔覆材料与基材表面薄层一起熔凝,从而在基材表面形成与其冶金结合的添料熔覆层。所以,LENS 工艺也能够制备出致密度近乎 100%的零件。它的工艺过程和 SLM 工艺类似,不同之处在于它采用的是喷嘴送粉,即通过气动喷注法把粉末注入熔池。

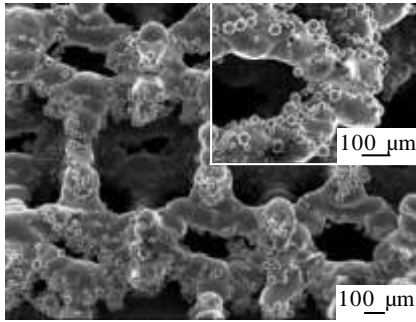


图 12 SLM 工艺制备的多孔钛表面的扫描电镜照片
Fig.12 SEM surface morphologies of SLM porous titanium^[55]

美国华盛顿州立大学的 S. Bose 教授课题组是利用 LENS 工艺来制备多孔钛的主要研究团队。2007 年,他们利用该工艺获得了孔隙率介于 17%~58%、孔径最大可达 800 μm 、抗压强度和杨氏模量分别介于 24~463 MPa 和 2.6~44 GPa 的多孔钛材料^[61]。这一工作评价了多孔钛在人体内与成骨细胞的生物相容性。结果表明,细胞在多孔钛的表面生长良好并且有很好的附着力。和致密钛板相比,多孔钛具有更好的生物相容性。实验结果揭示出,有利于细胞长入孔洞的孔径是大于等于 200 μm 。然而,扫描电镜照片却显示出多孔钛的孔壁含有大量的微孔,如图 13 所示。其中,大孔是计算机所设计的,微孔分布于钛颗粒间。微孔的存在意味着骨架并没有达到完全致密。尽管这些微孔有利于细胞的粘附和增殖,但却会恶化材料的使用性能,是与这

一技术的初衷相违背的。2010 年,他们对 LENS 多孔钛的压缩性能进行了研究。结果表明,变形行为和力学性能依赖于孔的分布和承载截面的连续性。然而,LENS 系统造价非常昂贵,且成形加工过程易出现体积收缩过大、粉末爆炸迸飞和表面质量等问题,所以利用这一方法来制备多孔钛并不是很好的选择^[62]。

1.4.4 电子束选区熔化

电子束选区熔化 (electron beam selective melting, EBSM)是一种利用高能量密度和高能量利用率的电子束扫描、熔化金属粉末逐层制造三维实体零件的方法^[63]。众所周知,激光加热容易导致成形过程中 O, C, N 等间隙元素与钛进行反应,从而阻碍了钛粉颗粒之间的冶金结合。与激光相比,电子束作为加热源能够很好地避免这些问题。它不仅具有更高的能量利用率且不产生污染^[64]。它的工艺过程与 SLS 工艺类似,不同之处在于它是利用电子束实时偏转来实现熔化成形。

Parthasarathy 等人^[65]利用电子束选区熔化技术制备出了孔隙率介于 49.75%~70.32%的多孔钛。它们的杨氏模量和抗压强度分别介于 0.57~2.92 GPa 和 7.28~163.02 MPa。结果表明,EBSM 技术是有前途的直接制备能够应用于个性化医疗的特制钛植入体材料的快速制造工艺。汤慧萍等人^[66]研究了电子束成形工艺、多孔结构对多孔钛材料的组织和力学性能的影响。结果表明,在较高的成形温度和束流强度及低的扫描速度工艺参数下,可以获得孔壁几乎完全致密的骨架,如图 14 所示。Markhoff 等人^[57]不仅利用 SLM 工艺,也利用了 EBSM 技术来制备多孔钛。所制备的多孔钛由立方体单元结构构成。其孔隙率大约是 51%、孔径为 700 μm 。根据汤慧萍等人^[64]最近的综述文献,EBSM 技术还存在着一些关键科学问题尚未明晰,材料、装备与技术还有待深入发展。所以,只有当这些问题被解决之后,才有可能实现 EBSM 技术被大量地应用于多孔钛的制备。

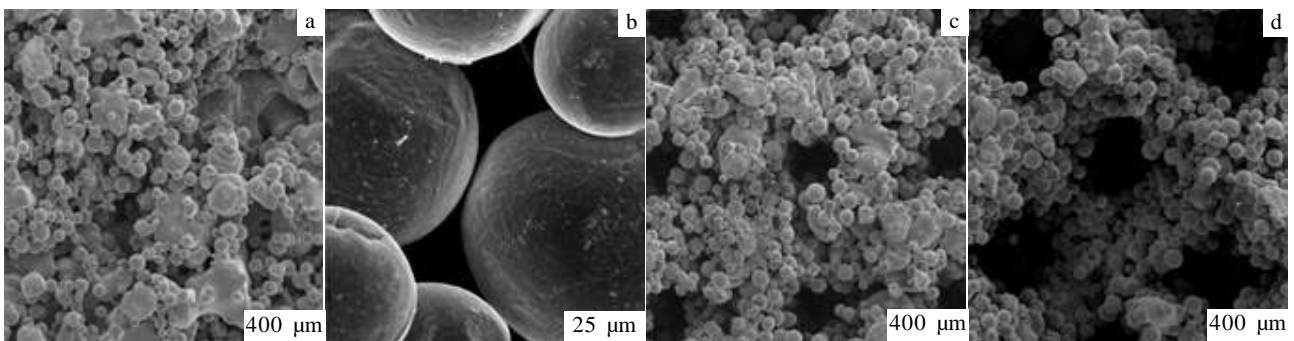


图 13 LENS 工艺制备多孔钛的扫描电镜照片

Fig.13 SEM images of porous titanium prepared by LENS^[61]: (a, b) porosity 17%, pore size <100 μm, (c) porosity 27%, pore size ~450 μm, and (d) porosity 58%, pore size ~800 μm

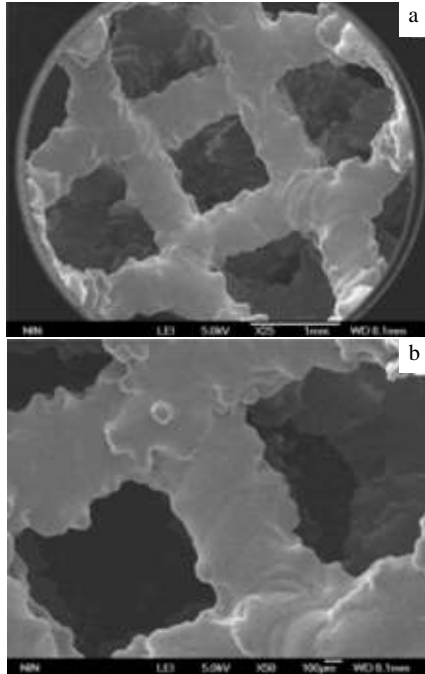


图 14 EBSM 工艺制备多孔钛的扫描电镜照片
Fig.14 SEM images of porous titanium prepared by EBSM (a) and its pore wall (b)^[66]

纤维烧结(fiber sintering, FS)是一种将一根根钛纤维按照一定方式绕制成纤维毡,通过烧结来实现钛纤维之间冶金结合的方法。这一方法常用于制备具有三维网状的多孔结构、不同孔径梯度、大比表面积、高过滤精度和大纳污量的多孔金属材料。

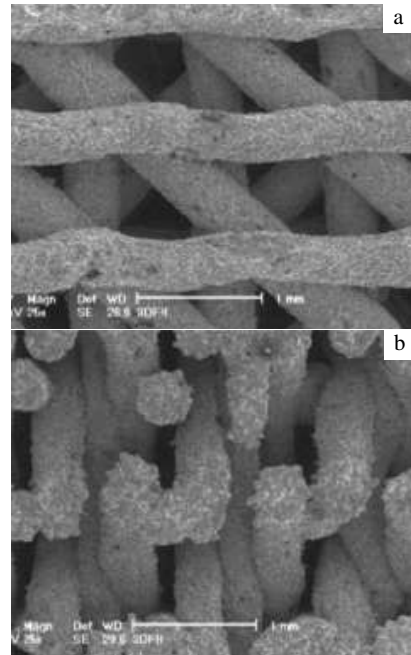


图 15 3D 纤维沉积制备高孔隙率多孔钛的环境扫描电镜照片
Fig.15 ESEM images of porous titanium prepared by 3D fiber deposition^[67]: (a) top view and (b) side view

1.4.5 3D 纤维沉积

3D 纤维(3D fiber, 3DF)沉积技术是采用钛粉浆料作为打印原料来制备生物纤维多孔钛。它首先是将 Ti6Al4V 浆料在 3D-生物绘图机器里通过喷嘴喷出。接着,浆料在平台上沉积呈一条纤维后经过干燥进行快速凝固。如此反复,层层堆积。沉积完后,打印支架在室温下干燥数小时后在真空下烧结若干小时。Li 等人^[67]利用 3DF 技术制备出了 5 种不同结构的多孔钛。它们分别是低孔隙率、中孔隙率、高孔隙率、双层和梯度孔隙率。图 15 显示的是它们当中高孔隙率多孔钛的扫描电镜照片。动物实验研究结果表明,这些生物支架对新骨的生长具有积极的作用。

图 16 显示的是纤维烧结法制备多孔钛的过程示意图。简而言之,制备过程首先是将钛纤维绕制成螺旋线,接着将螺旋线交叉排列后冷压成形,最后在真空炉内进行高温烧结。在这里,钛纤维简单地缠绕在一起。因为它是示意图,实际的缠绕要远比这个复杂。

2 基于物理或化学合成的制备方法

除了粉末冶金,还可以通过物理或化学合成的方式来形成多孔结构。

邹鹤鸣等人^[68]采用纤维烧结法制备出了孔隙度在 29%~84%,孔隙尺寸为 100~800 μm 的多孔钛。当孔隙度为 55%~60%时,压缩屈服强度为 150~230 MPa,弹性模量为 4.0~4.2 GPa,与骨组织相近。经表面钙磷涂覆处理的多孔钛在模拟体液中浸泡 3d 后,内外孔壁均被类骨磷灰石覆盖,表现出良好的诱导骨生长特性。他们的另一工作则获得了

2.1 纤维烧结法

孔隙率介于 35%~84%、孔隙尺寸介于 150~600 μm 的多孔钛^[69]。它们的杨氏模量和抗压强度分别介于 60~200 MPa 和 2.0~4.3 GPa。接着，他们对钛纤维的烧结颈尺寸大小和位置对多孔钛力学性能的影响进行了模拟研究^[70]。结果表明，在单向压缩载荷下，

应力集中首先出现在烧结颈。烧结颈的贡献系数大约是螺旋孔结构的 3.5 倍。烧结颈的相对直径越大，压缩屈服强度和杨氏模量就越大。He 等人^[71]在成形压力 12~180 MPa 下，制备出了孔隙率介于 48%~82%

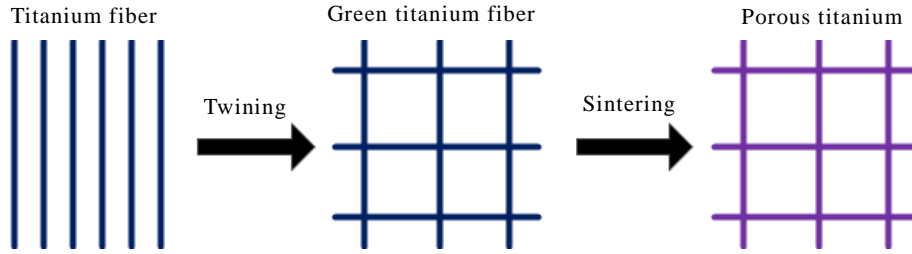


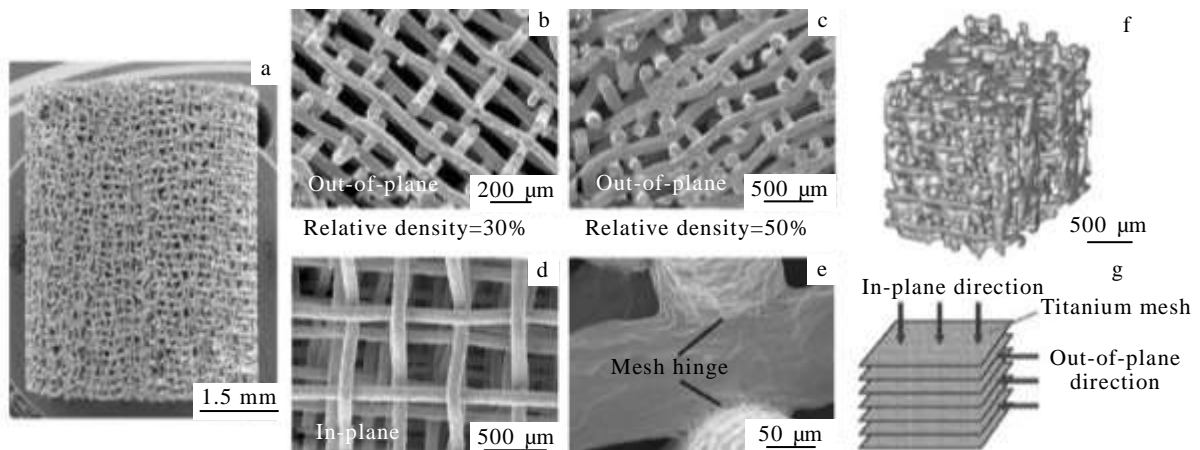
图 16 纤维烧结法制备多孔钛的过程示意图

Fig.16 Schematic illustration of porous titanium prepared by fiber sintering

的多孔钛。孔结构是不规则形且在尺寸范围内呈近半正态分布。结果表明，力学性能随着孔隙率的增大而显著地降低。由于它们的良好韧性、完美的弹性、高强度、合适的杨氏模量和较低的成本，这一类材料作为骨科植入材料应用前景广阔。接着，他们又研究了不同烧结条件下这些具有缠绕结构的多孔钛的弯曲和压缩力学行为。结果表明，随着孔隙率的减小，弯曲和压缩力学性能显著地提高。随着烧结温度和/或烧结时间的增加，多孔钛的力学性能显著地提高。为了提高金属纤维多孔钛的刚度，Jiang 等人^[72]改用医用高分子有机玻璃来粘接钛纤维。结果表明，这一方法比烧结的效果更好。Li 等人^[73]利用纤维烧结法制备出了孔隙率介于 30%~70% 的多孔钛。其准静态压缩杨氏模量和屈服强度分别介于 0.4~6.5 GPa 和 5~105 MPa。多孔钛在平面方向具有各向异性结构，而在面外方向具有细长结构，如图 17 所示。结果表

明，相对密度介于 30%~40% 的多孔钛在用作人类小梁骨植入体方面具有巨大的应用潜力。

Liu 等人^[74]对钛纤维的烧结行为进行了研究。结果表明，烧结颈的形成主要依赖于晶界扩散机制，烧结温度对烧结颈的形成和长大有重要影响，而烧结时间几乎没有影响。徐广胜等人^[75]采用钛网层叠烧结的方法制备出规则排列与错孔排列具备不同空间拓扑结构的多孔钛。经对比研究发现：2 种不同的排列方式形成不同的空间拓扑结构。当方形孔错排时，弹性模量和屈服强度均呈现不同程度的下降，且弹性模量下降的幅度远远大于屈服强度下降的幅度。通过力学解析模型分析可知，挠度屈服和应力集中是力学性能下降的主要因素。接着，他们又研究了不同介质溶液对多孔钛微观结构和力学性能的影响^[76]。结果表明：酸洗处理在多孔钛表面形成“阶梯”型层状光滑表面，碱热处理在多孔钛表面形成微



Relative density=30%

图 17 纤维烧结法制备的多孔钛

Fig.17 Images of porous titanium prepared by fiber sintering^[73]: (a) sample, (b, c) SEM images in the out-of-plane, (d) in-plane direction, (e) mesh hinge, (f) micro-CT image, and (g) definition of in-plane and out-of-plane direction

/纳米孔，模拟体液浸泡处理则在多孔钛表面形成均匀的羟基磷灰石涂层。在力学测试中，酸洗处理及碱热处理能显著地降低多孔钛的弹性模量，对于屈服强度则无显著影响；模拟体液浸泡处理则能显著提高多孔钛的杨氏模量和屈服强度。谢文杰等人^[77]则系统地研究了高/径比对金属纤维多孔钛力学行为的影响。结果显示，高/径比越小的样品，其弹性模量和屈服强度越大，能量吸收能力也越强。高/径比越大的样品其理想能量吸收率在上升阶段上升得越快，但也更快地进入到衰减阶段，导致其最大理想能量吸收率较小。

2.2 脱合金法

脱合金法(Dealloying)是通过对二元的固溶体合金进行适当的腐蚀,将其中较为活泼的金属溶解,剩余的较为惰性的金属原子经团聚生长最终形成双连续的纳米多孔结构^[78]。图 18 显示的是脱合金法制备泡沫钛的过程示意图。它主要是通过选择性化学或电化学腐蚀钛合金试样中的某一合金成分来获得纳米孔泡沫钛材料。脱合金法制备泡沫金属的相关资料可参考综述文献^[79]。它指出,脱合金法主要受到合金体系和电解质的影响。一般而言,所选择的材料体系中的合金金属元素之间的电极电位差要足够大,以利于选择配置脱合金条件,溶解其中较为活泼的元素,保留较为惰性的元素。

李亚宁等人^[80]以低铝含量的 Ti6Al4V 合金为前驱体,以 NaOH 溶液为电解质,利用脱合金法成功制备了纳米多孔泡沫钛。制备过程如下:首先将 0.4 mm 厚钛合金箔在保护性气氛炉中 900 °C 热处理 2 h。接着用 Al₂O₃ 砂纸机械抛光后在丙酮中清洗烘干,再用绝缘胶密封,只留 1 cm² 的区域用作工作电极,而石墨为对电极。最后,在恒电位仪器和三电极电化学综合测试系统中进行电化学腐蚀。结果表明,0.6V 是临界恒定电压。当电压超过这个值时,

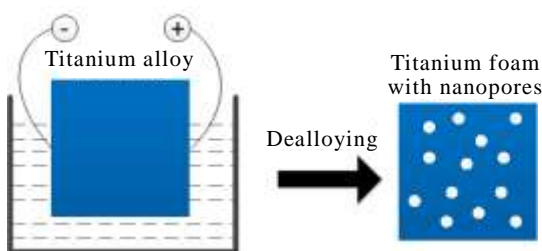


图 18 脱合金法制备纳米孔泡沫钛的过程示意图

Fig.18 Schematic illustration of titanium foams with nanostructure prepared by dealloying

脱合金过程都能发生。当电压达到 2.1V 时,样品表面形成大量的纳米孔,如图 19 所示。这是作者所能检索到的关于采用脱合金法来制备泡沫钛的唯一一篇文献。这说明这一方面的研究还不是很充分,未来需要予以更多的关注。因为,这一方法在制备纳米孔泡沫钛方面具有良好的应用前景。

2.3 自蔓延高温合成法

自蔓延高温合成法(self-propagating high temperature synthesis, SHS),又称燃烧合成法(combustion synthesis, CS)^[81]。它是在高真空或介质气氛中点燃粉末压坯来产生化学反应,化学反应放出的生成热使得临近的物料温度骤然升高而引发新的化学反应,化学反应以燃烧波的形式蔓延至整个反应物。当燃烧波推行迁移的时候,反应物变成生成物。由于反应过程中放出大量的热量,导致低熔点的反应物或产物在燃烧过程中熔化、冲刷而形成孔洞^[82]。所以,利用 SHS 反应的这一特性可以制取多孔材料。图 20 显示的是自蔓延高温合成法制备泡沫钛的过程示意图。它主要包括钛粉跟其他金属粉末的混合、混合物料的压制成形、预热点燃和燃烧波下的自蔓延烧结成形。

邢树忠等人^[83]应用 SHS 法来制备孔洞分布均匀、孔隙率高又有一定强度的泡沫钛材料。结果表明,预热温度是影响多孔体的最重要的因素。当预热温度为 400°C 时,多孔体的孔隙率达最大值 70%,压缩强度为 100 MPa,形状恢复率达 92%。陈存敬等人^[84]研究了合成条件参数与样品表面形貌和孔隙状态之间的关系。吴玉博等人^[85]的研究表明,采用 SHS 法制备的泡沫钛材料的结构和力学性能与人体骨、关节具有很好的力学性能相容性。Barrabes 等人^[86]研究了 SHS 泡沫 TiNi 多孔支架材料的力学性能。图 21 显示的是所制备的泡沫 TiNi 多孔材料

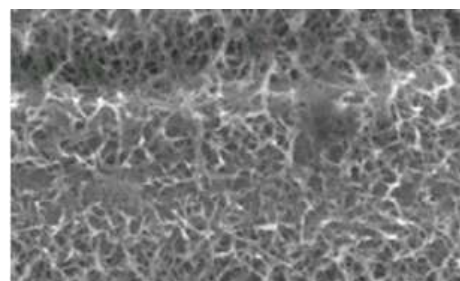


图 19 脱合金法制备的纳米孔泡沫钛试样的微观结构
Fig.19 SEM image of as-dealloyed titanium foam sample with nanopores^[80]

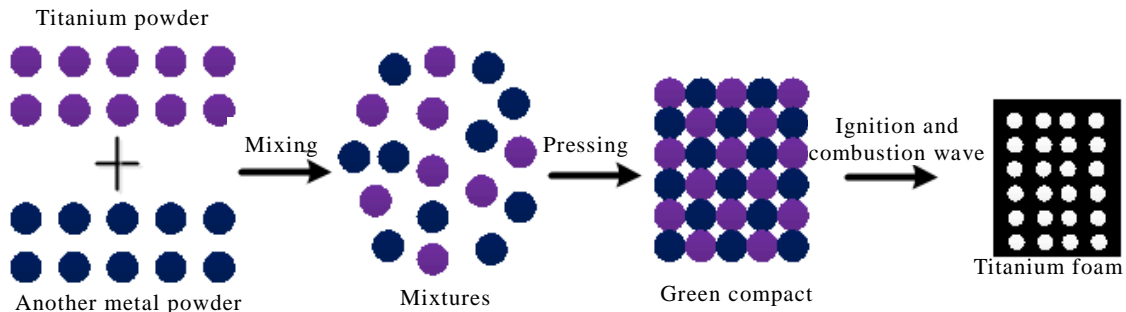


图 20 自蔓延高温合成法制备泡沫钛的过程示意图

Fig.20 Schematic illustration of titanium foams prepared by SHS

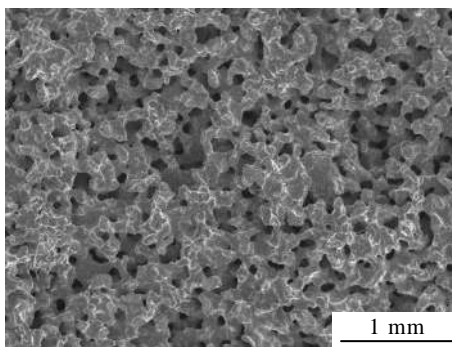


图 21 SHS 法制备的泡沫 NiTi 多孔材料的扫描电镜照片
Fig.21 SEM image of porous interconnected NiTi foams prepared by SHS^[86]

的扫描电镜照片。结果表明,材料能够为骨长入提供结构支撑。李永华等人^[87]的研究表明,非稳态燃烧模式合成的多孔合金呈现出不均匀的层状孔隙结构特点,而稳态燃烧模式合成的合金具有三维连通的网状孔隙结构。其孔隙分布均匀,孔隙度为 60.2%,平均孔隙尺寸为 420 μm 。蔡从中等人^[88]的研究表明,基于粒子群算法寻优的支持向量回归方法(即 SVR 法)是一种预测 SHS 泡沫 NiTi 合金材料孔隙率的有效方法,可为 SHS 合成具有多孔结构的泡沫 NiTi 合金材料提供理论指导。

3 结 语

经过近十年来的快速发展,泡沫钛领域涌现出了一大批新型的制备方法。这些制备方法可以分成

两类:一类是基于粉末冶金,另一类是基于非粉末冶金即物理或化学合成。基于粉末冶金的主要包括浆料发泡法、凝胶注模法、冷冻铸造法和 3D 打印技术。基于物理或化学合成的主要包括纤维烧结法、脱合金法和自蔓延高温合成法。在它们当中,3D 打印技术得到了最多的研究,因为它能够随意构建出所需的孔结构。其余方法如浆料发泡法、凝胶注模法、冷冻铸造法、纤维烧结法、脱合金法和自蔓延高温合成法得到的研究较少且缺乏优势,将逐渐被淘汰。所以,3D 打印技术与另一个早已实现广泛应用的添加造孔剂法将会得到越来越多的重视。这两个方法也将成为泡沫钛的主流制备方法。它们的侧重领域也有所不同,3D 打印技术主要用于满足高端骨科植入材料的定制化需求,而添加造孔剂法在制备催化剂载体用泡沫钛材料方面将会发挥出越来越重要的作用。在未来,若要实现泡沫钛的工程化应用,需要加大对添加造孔剂法和 3D 打印技术的研究,解决工艺-结构-性能的可重复性问题,再辅以一具体的应用。有关添加造孔剂法制备泡沫钛的研究现状与进展,作者将在另一篇文章中进行详细介绍。

参考文献 References

- [1] Ashby M F, Evans A G, Fleck N A *et al.* *Metal Foams: a Design Guide*[M]. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2000: 1755
- [2] Gibson L J, Ashby M F. *Cellular Solids: Structure and Properties*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1999: 8

- [3] Singh R, Lee P D, Dashwood R J *et al. Mater Tech*[J], 2010, 25(3-4): 127
- [4] Bansiddhi A, Sargeant T, Stupp S *et al. Acta Biomater*[J], 2008, 4(4): 773
- [5] Choi H, Kim O H, Kim M *et al. Acs Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(10): 7665
- [6] Bi Z, Paranthaman M P, Menchhofer P A *et al. Journal of Power Sources*[J], 2013, 222: 461
- [7] Chu Cencen(褚岑岑), Xiong Xinbai(熊信柏), Zeng Xierong(曾燮榕) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(6): 1487
- [8] Liu P S, Qing H B, Hou H L. *Mater Design*[J], 2015, 85: 275
- [9] Liu P S, Cui G. *Journal of Materials Research*[J], 2015, 30(22): 3510
- [10] Bram M, Stiller C, Buchkremer H P *et al. Adv Eng Mater*[J], 2000, 2(4): 196
- [11] Dunand D C. *Adv Eng Mater*[J], 2004, 6(6): 369
- [12] Xiao Jian(肖健), Qiu Guibao(邱贵宝), Liao Yilong(廖益龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2015, 44(7): 1724
- [13] Xiao Jian(肖健), Qiu Guibao(邱贵宝), Liao Yilong(廖益龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2015, 44(10): 2583
- [14] Xiao Jian(肖健), Cui Hao(崔豪), Qiu Guibao(邱贵宝). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2015, 46(22): 22 015
- [15] Xiao J, Cui H, Qiu G *et al. Mater Design*[J], 2015, 88: 132
- [16] Xiao Jian, Yang Yang, Qiu Guibao *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(11): 3834
- [17] Li Hu(李虎), Yu Qifeng(虞奇峰), Zhang Bo(张波) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2006, 35(1): 154
- [18] Chen Y J, Feng B, Zhu Y P *et al. Mater Lett*[J], 2009, 63(30): 2659
- [19] Chen Y J, Feng B, Zhu Y *et al. Journal of Materials Science-Materials in Medicine*[J], 2011, 22(4): 839
- [20] Zhao C Y, Zhu X D, Yuan T *et al. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*[J], 2010, 30(1): 98
- [21] Zhu Yaping(朱亚平), Chen Yuejun(陈跃军), Feng Bo(冯波) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2011, 40(3): 511
- [22] Kato K, Yamamoto A, Ochiai S *et al. Materials Transactions*[J], 2012, 53(4): 724
- [23] Yamada K, Ito M, Akazawa T *et al. European Spine Journal*[J], 2015, 24(11): 2530
- [24] Li Y, Guo Z, Hao J *et al. Rare Metals*[J], 2008, 27(3): 282
- [25] Li Y, Guo Z M, Hao J J *et al. Powder Metall*[J], 2008, 51(3): 231
- [26] Li Yan(李艳), Guo Zhimeng(郭志猛), Hao Junjie(郝俊杰). *Powder Metallurgy Industry* (粉末冶金工业)[J], 2008, 18(1): 10
- [27] Yang D, Shao H, Guo Z *et al. Biomed Mater*[J], 2011, 6(4): 1
- [28] Yang Donghua(杨栋华), Shao Huiping(邵慧萍), Fan Lianpeng(樊联鹏) *et al. Journal of University of Science and Technology Beijing* (北京科技大学学报)[J], 2011, 33(9): 1122
- [29] Yang Donghua(杨栋华), Shao Huiping(邵慧萍), Guo Zhimeng(郭志猛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1822
- [30] Yang Donghua, Shao Huiping, Liu Xiaoting *et al. Procedia Engineering*[J], 2012, 36: 160
- [31] Chino Y, Dunand D C. *Acta Materialia*[J], 2008, 56(1): 105
- [32] Fife J L, Li J C, Dunand D C *et al. Journal of Materials Research*[J], 2009, 24(1): 117
- [33] Li J C, Dunand D C. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(1): 146
- [34] Yook S W, Yoon B H, Kim H E *et al. Mater Lett*[J], 2008, 62(30): 4506
- [35] Yook S W, Kim H E, Koh Y H. *Mater Lett*[J], 2009, 63(17): 1502
- [36] Yook S W, Jung H D, Park C H *et al. Acta Biomater*[J], 2012, 8(6): 2401
- [37] Jung H D, Yook S W, Jang T S *et al. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*[J], 2013, 33(1): 59
- [38] Lu Bingheng(卢秉恒), Li Dichen(李涤尘). *Machine Building & Automation* (机械制造与自动化) [J], 2013, 42(4): 1
- [39] Pan Yanfeng(潘琰峰), Shen Yifu(沈以赴), Gu Dongdong(顾冬冬) *et al. Tool Engineering*(工具技术)[J], 2004, 38(6): 3

- [40] Shishkovsky I V, Volova L T, Kuznetsov M V *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2008, 18(12): 1309
- [41] Shishkovsky I. *Applied Surface Science*[J], 2009, 255(24): 9902
- [42] Liu F H, Lee R T, Lin W H *et al.* *First Cirp Conference on Biomanufacturing*[J], 2013, 5: 83
- [43] Ding Ran(丁冉), Wu Zhihong(吴志宏), Qiu Guixing(邱贵兴) *et al.* *National Medical Journal of China* (中华医学杂志) [J], 2014, 94(19): 1499
- [44] Cao Xin(曹鑫), Dang Xinan(党新安), Yang Lijun(杨立军). *Journal of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报) [J], 2015, 43(6): 823
- [45] Shi Yusheng(史玉升), Lu Zhongliang(鲁中良), Zhang Wenxian(章文献) *et al.* *China Surface Engineering* (中国表面工程) [J], 2006, 19(S1): 150
- [46] Mullen L, Stamp R C, Brooks W K *et al.* *Journal of Biomedical Materials Research Part B—Applied Biomaterials*[J], 2009, 89B(2): 325
- [47] Warnke P H, Douglas T, Wollny P *et al.* *Tissue Engineering Part C—Methods*[J], 2009, 15(2): 115
- [48] Wang Y, Shen Y, Wang Z *et al.* *Mater Lett*[J], 2010, 64(6): 674
- [49] Barbas A, Bonnet A S, Lipinski P *et al.* *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2012, 9: 34
- [50] Habijan T, Haberland C, Meier H *et al.* *Materials Science & Engineering C—Materials for Biological Applications*[J], 2013, 33(1): 419
- [51] Lipinski P, Barbas A, Bonnet A S. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2013, 28: 274
- [52] Johan Van der Stok, Van der Jagt O P, Yavari S A *et al.* *Journal of Orthopaedic Research*[J], 2013, 31(5): 792
- [53] Campanelli S L, Contuzzi N, Ludovico A D *et al.* *Materials*[J], 2014, 7(6): 4803
- [54] Kim T B, Yue S, Zhang Z *et al.* *J. Mater Pro Tech*[J], 2014, 214(11): 2706
- [55] Yavari S A, Wauthle R, Bottger A J *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2014, 290: 287
- [56] Qi Liuju(戚留举), Li Zifu(李子夫), Zhang Chunyu(张春雨) *et al.* *Machinery*(机械) [J], 2014, 41(5): 70
- [57] Markhoff J, Wieding J, Weissmann V *et al.* *Materials*[J], 2015, 8(8): 5490
- [58] Matena J, Petersen S, Gieseke M *et al.* *International Journal of Molecular Sciences*[J], 2015, 16(4): 7478
- [59] You Jia(游嘉), Fang Lihua(方利华), Zhang Qing(张青) *et al.* *Chinese Journal of Biomedical Engineering* (中国生物医学工程学报)[J], 2015, 34(3): 315
- [60] Taniguchi N, Fujibayashi S, Takemoto M *et al.* *Materials Science & Engineering C—Materials for Biological Applications*[J], 2016, 59: 690
- [61] Xue W, Krishna B V, Bandyopadhyay A *et al.* *Acta Biomater*[J], 2007, 3(6): 1007
- [62] Shang Xiaofeng(尚晓峰), Liu Weijun(刘伟军), Wang Tianran(王天然) *et al.* *Tool Engineering* (工具技术)[J], 2004, 38(1): 22
- [63] Yan Yongnian(颜永年), Qi Haibo(齐海波), Lin Feng(林峰) *et al.* *Chinese Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报) [J], 2007, 43(6): 87
- [64] Tang Huiping(汤慧萍), Wang Jian(王建), Lu Shenglu(逯圣路) *et al.* *Materials China* (中国材料进展) [J], 2015, 34(3): 225
- [65] Parthasarathy J, Starly B, Raman S *et al.* *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2010, 3(3): 249
- [66] Tang Huiping(汤慧萍), Yang Guangyu(杨广宇), Liu Haiyan(刘海彦) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2014, 43(S1): 127
- [67] Li J P, Habibovic P, Van den Doel M *et al.* *Biomaterials*[J], 2007, 28(18): 2810
- [68] Zou Chunming(邹鹑鸣), Zhang Erlin(张二林), Zeng Songyan(曾松岩). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8): 1394
- [69] Zou C, Zhang E, Li M *et al.* *Journal of Materials Science—Materials in Medicine*[J], 2008, 19(1): 401
- [70] Zou Chunming, Liu Yan, Yang Xin *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(S2): 485
- [71] He G, Liu P, Tan Q. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2012, 5(1): 16
- [72] Jiang G, He G. *Mater Design*[J], 2014, 56: 241
- [73] Li F, Li J, Kou H *et al.* *Mater Lett*[J], 2014, 137: 424
- [74] Liu S F, Xi Z P, Tang H P *et al.* *Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2014, 21(9): 849
- [75] Xu Guangsheng(徐广胜), Kou Hongchao(寇宏超), Liu Xianghong(刘向宏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(11): 2778
- [76] Xu Guangsheng(徐广胜), Kou Hongchao(寇宏超), Liu

- Xianghong(刘向宏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(S1): 377
- [77] Xie Wenjie(谢文杰), Jiang Guofeng(江国锋), Xu Changsheng(徐昌盛). *Nonferrous Metals Engineering* (有色金属工程)[J], 2015, 5(2): 16
- [78] Kan Yide(阚义德), Liu Wenjin(刘文今), Zhong Minlin(钟敏霖) *et al.* *Heat Treatment of Metal*(金属热处理)[J], 2008, 33(3): 43
- [79] Li Yanning(李亚宁), Tang Huiping(汤慧萍), Wang Jianyong(王建永) *et al.* *Materials China* (中国材料进展)[J], 2011, 30(10): 49
- [80] Li Yanning(李亚宁), Li Guangzhong(李广忠), Zhang Wenyan(张文彦) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(10): 2197
- [81] Yan Xinyan(严新炎), Sun Guoxiong(孙国雄), Zhang Shugeng(张树格). *Materials Review* (材料导报) [J], 1994, 8(4): 11
- [82] Zhu Liang(朱亮), Zhang Shuling(张树玲), Wang Fang(王芳) *et al.* China's Shanxi Province 23 Casting Meetings(中国山西省第 23 次铸造会议)[C]. Beijing: New Technology & New Process Press, 2012: 66
- [83] Xing Shuzhong(邢树忠), Wang Shidong(王世栋), Yang Xiaoxi(杨晓曦) *et al.* *Shanghai Journal of Biomedical Engineering*(上海生物医学工程杂志)[J], 1999, 20(3): 3
- [84] Chen Cunjing(陈存敬), Guo Zhimeng(郭志猛), Jia Chengchang(贾成厂) *et al.* *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2003, 21(3): 135
- [85] Wu Yubo(吴玉博), Hao Junjie(郝俊杰), Guo Zhimeng(郭志猛). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2007, 26(7): 25
- [86] Barrabes A, Sevilla P, Planell J A *et al.* *Materials Science & Engineering C—Biomimetic and Supramolecular Systems* [J], 2008, 28(1): 23
- [87] Li Yonghua(李永华), Tan Wen(檀雯), Zhang Ning(张宁) *et al.* *Metallic Functional Materials* (金属功能材料)[J], 2008, 15(5): 1
- [88] Cai Congzhong(蔡丛中), Wen Yufeng(温玉锋), Fei Junfang(裴军芳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2010, 39(10): 1719

Research Progress in Preparation Methods of Titanium Foams or Porous Titanium

Xiao Jian¹, Qiu Guibao²

(1. Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

(2. Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: As a novel kind of titanium alloy materials, titanium foams or porous titanium has obtained a rapid development in recent years. They are attractive for aerospace, biomedical, submarine, automobile and environmental protection applications because of their double attribute of structural and functional properties. This paper attempted to give a review on the newly-presented preparation methods of titanium foams or porous titanium since 2004. The methods were divided into two categories. One group was based on powder metallurgy and the other was based on physical or chemical synthesis. The preparation process, technology characteristics, pore structure and properties of obtained titanium foams or porous titanium of each method were introduced in detail and the development tendency was pointed out through a comparative analysis.

Key words: foam; porous; titanium; preparation methods

Corresponding author: Qiu Guibao, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, Tel: 0086-23-65112631, E-mail: qiuguibao@cqu.edu.cn