

# 多孔钛的制备及应用

王建忠, 敖庆波, 荆 鹏, 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:** 钛及其合金因密度低、强度高、耐腐蚀性好、生物相容性好等特点被广泛应用于航空航天、海洋工程、石油化工、生物医药、电子工程等领域, 它是继钢铁、铝材之后非常重要的战略金属材料, 被誉为“第三金属”、“太空金属”、“海洋金属”。多孔钛是一类兼具多孔材料和金属钛双重属性的结构功能一体化材料, 也是现代高技术领域不可或缺的关键支撑材料。本文重点介绍了多孔钛的制备方法, 包括粉末冶金法(无压成形法、压制成形法、空间占位法、浆料成形法和 3D 打印技术)和化学合成法(反应烧结法、燃烧合成法、钙热还原法、脱合金法), 简要叙述了多孔钛在生物医药、过滤与分离、电化学等领域的应用现状。孔结构是影响多孔钛应用性能的关键因素, 需加强孔结构的精确控制及其与环境耦合作用机理研究; 通过材料、力学、数学等多学科交叉融合, 可开发超轻质、超高强多孔钛的设计与制备技术。

**关键词:** 多孔钛; 孔结构; 制备; 应用

**中图分类号:** TB383

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2022)05-1907-12

钛是继钢铁、铝材之后非常重要的战略金属材料, 被誉为“第三金属”、“太空金属”、“海洋金属”, 它具有耐腐蚀性好、耐热性高、比强度高、比刚度高等特点, 在航空、航天、舰船、兵器、化工、冶金、机械、生物医药、电子、能源等领域具有非常重要的应用价值和广阔的应用前景, 长期以来一直是材料领域的研究热点<sup>[1]</sup>。自 20 世纪 50 年代以来, 钛及钛合金的发展已经历半个多世纪的历程, 其种类已从 1954 年的 TC4 合金发展到数百种<sup>[2]</sup>。西北有色金属研究院是国内专业从事钛及钛合金研究与开发的骨干单位之一, 研制出近 120 种钛合金, 其中独立创新研制的钛合金近 50 种, 形成了高温(Ti600、TC11 等)、低温(CT20、TA7、TA16 等)、高强(TB3、Ti26、Ti-B20 等)、高韧、损伤容限(TC21、T4S 等)、耐蚀(TA9、Ti75、Ti31 等)、船用(TA18、Ti31、Ti91 等)、阻燃(Ti14、Ti40 等)、低成本(Ti8LC、Ti12LC 等)和医用等钛合金系列, 开发出钛合金的板、箔、管、毛细管、棒、丝、锻件、压力容器、异形件、紧固件等产品。

多孔钛是以钛或钛合金为基体, 内部含有大量孔隙的多孔金属材料, 其孔隙率为 10% ~ 95%。多孔钛既继承了致密钛的优良特性, 又由于孔隙的存在而产生一系列功能特性, 如超低密度、超高比表面积、流体渗透、吸声降噪等<sup>[3,4]</sup>, 是一类非常重要的结构功能

一体化材料, 在尖端科学和高技术方面发挥着重要作用。目前, 多孔钛的制备方法很多, 如空间占位法、固体发泡法、冷冻干燥法、自蔓延高温合成法等, 但归纳起来可分为 2 大类, 即粉末冶金法和化学合成法。然而, 很少采用液态发泡法制备多孔钛, 其主要原因是钛的熔点比较高(1670 °C)、钛与间隙元素的亲和力比较强(O、C、N)、钛还能与大多数的铸模材料发生反应<sup>[5,6]</sup>。本文着重介绍多孔钛的制备方法、力学性能及其应用领域。

## 1 多孔钛的制备方法及其力学性能

目前, 多孔钛的制备方法主要包括 2 大类, 即粉末冶金法和化学合成法。粉末冶金法又包括无压成形法、压制成形法、空间占位法、浆料成形法和 3D 打印技术, 化学合成法又包括反应烧结法、燃烧合成法、钙热还原法、脱合金法。

### 1.1 粉末冶金法

粉末冶金是用金属粉末(或金属粉末与非金属粉末的混合物)作为原料, 经过成形和烧结制造金属材料、复合材料以及各种类型制品的工艺过程。粉末冶金法与生产陶瓷有相似的地方, 因此也叫金属陶瓷法<sup>[7]</sup>。采用粉末冶金法制备多孔钛的孔结构特性及其力学性能如表 1 所示。

收稿日期: 2021-08-05

基金项目: 国家自然科学基金重点国际(地区)合作与交流项目(52020105011); 陕西省重点研发计划项目(2020KW-037)

作者简介: 王建忠, 男, 1980 年生, 博士, 教授, 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, 电话: 029-86231095, E-mail: 18909223238@163.com

表 1 多孔钛的孔结构特性及其力学性能

Table 1 Mechanical properties and pore structure characteristics of porous titanium

Material	Porosity/%	Elastic modulus/GPa	Compressive strength/MPa	Preparation process	Reference
Ti powder	61~63	0.34~0.43	18~43		[8]
Ti wire mesh	30~70	0.3~6.5 (in-plane); 1.5~7 (out of plane)	5~105 (in-plane); 10~110 (out of plane)	Loose sintering	[9]
Ti powder	26~36	7.7~20.1	115~250	Die compaction	[10]
Ti fiber	58.5~68.7	-	6.1~29.5		[11]
TiH <sub>2</sub> powder	57.5	3.6	124.5		[11]
Ti powder	50.2~71.4	0.5~3.3	34.4~146.8		[12]
Ti powder	36~63	2.66~18	94.1~468.6	Space holder method	[13]
Ti powder	10~40	4~9.9	310~527		[14]
Ti powder	52.8	7.26	58.94		[15]
Ti-43Al-9V-1Y powder	62~81	-	16~120	Freeze casting	[16]
Ti and Mo powder	63	4.67	75.6	Additive manufacturing	[17]
TC4 powder	82~85	637~1084	13.1~19.2		[18]
Ti powder	38.0~54.1	2~10	38~100		[19]

1.1.1 无压成形法

无压成形法又称为松装成形法或重力成形法，主要用于生产透气度要求较高，但过滤精度要求较低的多孔钛；或用于制备具有较高负泊松比（如  $\nu \leq -25$ ）的多孔钛纤维材料。西北有色金属研究院汤慧萍教授团队采用造粒-无压成形法制备了具有双峰孔结构的多孔钛，其 C、O、N 含量满足 ISO5832-2 (Ti Grade4) 对生物植入材料的化学成分的要求<sup>[8]</sup>；同时，多孔钛的相对力学性能与相对密度之间满足 Gibson-Ashby 的多孔材料力学模型<sup>[20]</sup>。采用钛粉末制备多孔钛时，其孔径及孔径分布难以实现精准调控，而采用钛丝网时，可通过调整丝网的目数对多孔钛的平均孔径进行调整。同时，钛网多孔材料的面内方向为方形孔，其准静态压缩变形方式主要为钛丝的滑动、摩擦和结点处的剪切断裂；面外方向为细长孔，变形方式为钛网屈曲<sup>[9]</sup>。

1.1.2 压制成形法

压制成形法既可用于制备致密金属材料，也可用于制备多孔金属材料。对于多孔钛而言，压制成形法又包括模压成形法、粉末轧制法、增塑挤压法、气体捕获法等。

(1) 模压成形法

模压成形法是将钛或钛合金粉末或纤维装入特定尺寸的模具中，然后利用普通压机或冷等静压机压制形成一定尺寸、密度、强度的压坯，再经过高温烧结制备多孔钛材料的方法。通常情况下，多孔钛坯体的烧结温度为 1000~1350 °C，真空 ( $10^{-4} \sim 10^{-6}$  Pa) 或高纯

氩等惰性气体保护气氛下烧结<sup>[21]</sup>。

对于多孔金属材料而言，孔隙率是影响其性能的关键因素。江苏科技大学 Liu<sup>[10]</sup>选取 75 和 25 μm 钛粉为原料，采用模压成形法制备了孔隙率为 26% 和 36% 的多孔钛。压缩过程中，多孔钛的变形方式主要以孔坍塌诱导变形为主，同时具有显著的应力硬化效应，但未出现明显的塑性流动平台区。此外，孔隙率强烈影响多孔钛的力学强度、应变率敏感性（应变率为 1000~3000 s<sup>-1</sup>）和温度敏感性。澳大利亚迪肯大学 Nazari<sup>[22]</sup>采用模压成形法制备了梯度多孔 Ti 和 Ti-10Nb-3Mo 合金，其压缩强度和弹性模量可分别在 300~700 MPa 和 14~55 GPa 之间调控。除采用钛粉末制备多孔钛以外，西北有色金属研究院汤慧萍教授团队<sup>[11]</sup>还采用切削钛纤维制备了多孔钛材料，其孔隙率为 58.5%~68.7%，吸收能量值为 13.9~1.4 MJ/m<sup>3</sup>。相同孔隙率下，钛粉末多孔材料的吸收能量值高于钛纤维多孔材料的吸收能量值。有限元模拟结果表明，孔隙率相同时，钛纤维丝径越粗，多孔钛达到致密化区域所需要的压缩应力越大<sup>[23]</sup>。西北工业大学以钛丝网为原料，采用模压成形法制备了多孔钛，其孔形貌呈各向异性。提高孔隙率，或孔隙率相同而减小孔径，将孔分布由规则改为错排时，均可降低多孔钛的弹性模量，从而使其与骨组织具有适配的孔结构和力学性能<sup>[24]</sup>。

(2) 粉末轧制法

粉末轧制法生产成本低，可以连续稳定地生产具有均匀厚度和特定孔隙性能的板状过滤元件<sup>[25]</sup>。大多

数粉末冶金法制备的多孔钛产品在长度和宽度尺寸方面均有一定的限制,而粉末轧制法可以突破该限制,尤其是长度尺寸。

西北有色金属研究院采用粉末轧制法制备了幅宽 $\geq 452$  mm、长度 $> 500$  mm、厚度 $\geq 0.3$  mm的多孔钛板,其制备工艺流程及多孔钛板宏观形貌分别如图1<sup>[25,26]</sup>、图2所示。粉末颗粒的塑性和形状的不规则性可提高生坯强度,粒度及其分布影响生坯密度<sup>[27]</sup>。同样地,粉末粒度也会影响多孔钛的孔结构特性、透气性能和力学性能,如粒度为44~74  $\mu\text{m}$ 的不规则钛粉,烧结试样的孔隙率为28.2%、最大孔径为29.1  $\mu\text{m}$ 、透气度为267.7  $\text{m}^3/\text{m}^2$  kPa h、静态拉伸强度为74.4 MPa;粒度为104~150  $\mu\text{m}$ 的不规则钛粉,经烧结后试样的孔隙率约为32.5%、最大孔径约为38.5  $\mu\text{m}$ 、透气度为358.0  $\text{m}^3/\text{m}^2$  kPa h、静态拉伸强度为56.3 MPa<sup>[25]</sup>。粉末粒度为74~89  $\mu\text{m}$ 的不规则气流磨TiH<sub>2</sub>粉末制备的多孔钛,孔隙率为27.3%时,其抗弯强度为118 MPa,抗剪切强度为161.6 MPa<sup>[28]</sup>。

粉末轧制法不仅能制造多孔钛,还能制造其他金属或合金,也可用于制备各种金属-非金属及金属间化合物材料。此外,该方法不仅能制造单层带材,还能制造多层复合结构带材。

### (3) 增塑挤压法

增速挤压法是将钛或钛合金粉末与适量的增塑剂混合(增塑剂添加量为48vol%~50vol%),使其成为塑性良好的混合料,然后挤压成管状、棒状、梅花状等不同形状的多孔钛坯体,再经高温烧结制成多孔钛材料。增塑挤压工艺包括混料、预压、挤压、切割、整形和烧结等工序<sup>[21]</sup>。

目前,增速挤压法主要用于制备不同形状的多孔钛管,其长度受粉末特性、多孔管直径、挤压设备、挤压工艺等影响。西北有色金属研究院采用该方法制备了长度为500 mm的多孔钛管。

### (4) 气体捕获法

气体捕获法是将一定粒度的钛粉末装入不锈钢套中,然后抽真空、注入Ar气,再利用热等静压(HIP)

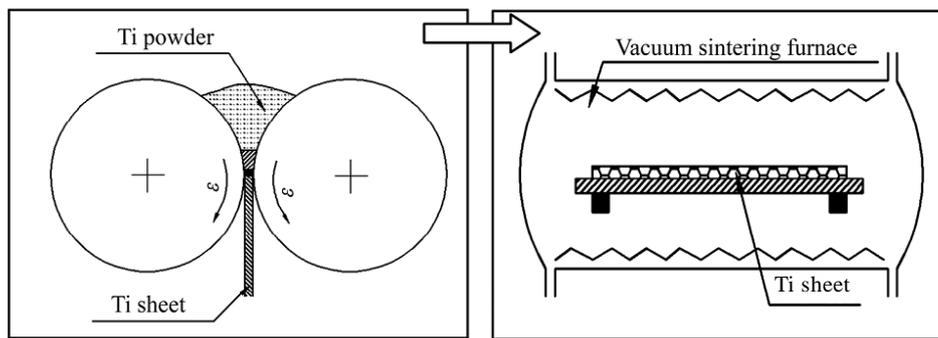


图1 粉末轧制法工艺流程图

Fig.1 Schematic of powder rolling process<sup>[25, 26]</sup>

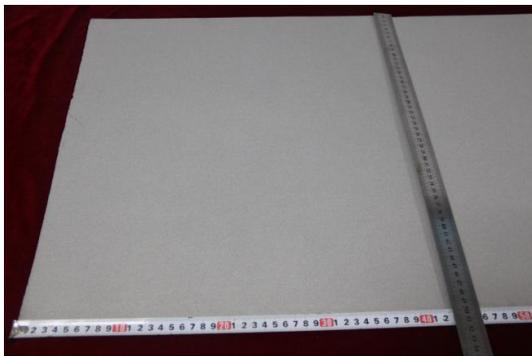


图2 粉末轧制法制备的多孔钛板

Fig.2 Porous Ti plate made by powder rolling process

获得部分致密化且含有均匀分散的高压Ar气小气泡的钛坯,最后进行高温热处理,使得钛基体发生高温蠕变,高压Ar气泡受热膨胀,制得闭孔多孔钛,其制备工艺路线如图3所示<sup>[6]</sup>。最初使用该方法制备多孔钛的孔隙率普遍较低,如多孔纯钛仅达到27%,多孔TC4合金最高仅达到40%。进入21世纪以来,通过技术革新可制备出孔径为200~800  $\mu\text{m}$ ,孔形貌为规则独立的小球形孔和不规则的连通孔,孔隙率达52%的多孔钛<sup>[29,30]</sup>。此外,适当增加Ar气压力,可提高预制坯体的孔洞数量和孔径;然而,Ar气压力不能太高,否则会使得孔洞过早与外界相互连通,致使孔洞停止长大。同时,粉末粒径也不能太大,否则导致孔洞数量减少,且分布不均匀<sup>[31]</sup>。

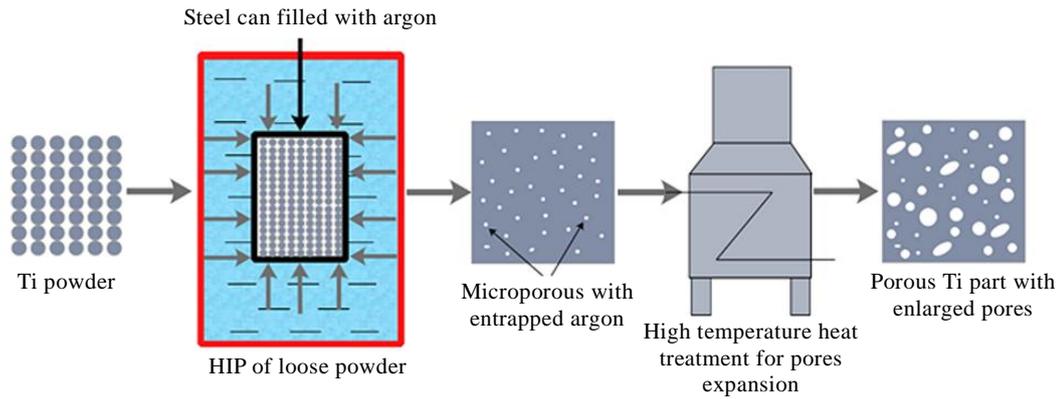


图 3 气体捕获法制备工艺示意图

Fig.3 Schematic of gases entrapment process<sup>[6]</sup>

北京航空制造工程研究所采用气体捕获法制备了 TC4 夹芯结构 (TC4 板+多孔 TC4+TC4 板), 芯部孔隙率达到 40%, 该结构在高应变速率下 ( $5500 \text{ s}^{-1}$ ) 抗压强度达到 824.8 MPa, 400 °C 下热导率仅为致密金属的 52.8%<sup>[32]</sup>。此外, 相比于致密 TC4 板材而言, 夹芯结构可显著提高其抗弯曲强度和弯曲刚度<sup>[33]</sup>。

### 1.1.3 空间占位法

空间占位法又称造孔剂法 (space holder method), 指将钛或钛合金粉末与造孔剂混合均匀, 压制成形后将生坯试样放入烘箱或真空电阻炉中热脱脂去掉造孔剂, 最后进行高温烧结制成多孔钛材料<sup>[8]</sup>。目前, 开发的造孔剂主要包括 3 大类, 即有机类造孔剂 (有机化合物、脂类化合物和糖类化合物)、无机类造孔剂 (碳酸氢铵、卤化物、氮化物) 和金属类造孔剂 (镁、钢和氢化钛)<sup>[34-37]</sup>。其中, 使用较多的造孔剂主要有碳酸氢铵、尿素、氯化钠、氢化钛等。

国内外广大学者针对医疗领域用多孔钛材料, 采用空间占位法并通过调整孔隙特性、弹性模量来满足多孔钛与人体骨骼的良好匹配。西北有色金属研究院汤慧萍教授团队<sup>[38]</sup>以 Ti 粉和  $\text{TiH}_2$  粉末为原料, 选用碳酸氢铵为造孔剂, 采用空间占位法制备了具有双孔结构 (几百微米的大孔与几十微米的微孔) 的多孔钛 (图 4), 其孔隙率为 48%~77%。以  $\text{TiH}_2$  粉末为原料制备的多孔钛的氧含量为 0.69%, 较 Ti 粉末制备的多孔钛降低了 0.29%; 前者的压缩屈服强度较后者高 60 MPa。此外, 当造孔剂含量从 50% 增加到 70% 时, 多孔钛的弹性模量由 4.4 GPa 降低到 1.2 GPa。大连交通大学李伯琼<sup>[14]</sup>选用球形聚甲基丙烯酸甲酯为造孔剂, 采用空间占位法制备了具有双孔结构的多孔钛, 大孔的尺寸为几十微米到几百微米, 具有台阶表面且相互连通, 微孔的尺寸为几微米到十几微米, 分布于孔壁上, 且

呈近球形。多孔钛的电导率随着孔隙率的降低和大孔隙尺寸的增大而增大, 且电导率与孔隙率的关系符合麦克斯韦近似理论。西北工业大学 Wang<sup>[13]</sup>选用 NaCl 为造孔剂, 采用空间占位法制备了孔隙率为 36%~63% 多孔钛, 然后采用碱热法对多孔钛进行了表面活化处理, 获得了无裂纹且呈网状微孔结构的生物活化层 (金红石  $\text{TiO}_2$  和钛酸钠组成的混合物), 该活化层在模拟体液中浸泡 3 d 后就已诱导产生了类骨的碳羟基磷灰石, 表现出了很好的生物活性<sup>[39]</sup>。

西安理工大学学者<sup>[40]</sup>以  $\text{Ti-5\%TiO}_2$  为原料, 采用  $\text{TiH}_2$  为造孔剂制备了多孔钛。结果表明, 随着  $\text{TiH}_2$  含量由 20% 增加至 50%, 多孔钛的抗压缩强度由 1023 MPa 减小到 437 MPa, 其弹性模量由 10.42 GPa 降低到 6.13 GPa, 且当  $\text{TiH}_2$  含量小于 50% 时, 多孔钛的硬度大于纯钛的硬度, 这是由于  $\text{TiO}_2$  分解的氧固溶到 Ti 基体中对多孔钛起到固溶强化作用。同时, 多孔钛的孔径为 3~30  $\mu\text{m}$ , 其孔形由不规则椭圆形逐渐向不规则的长条状椭圆形转变。

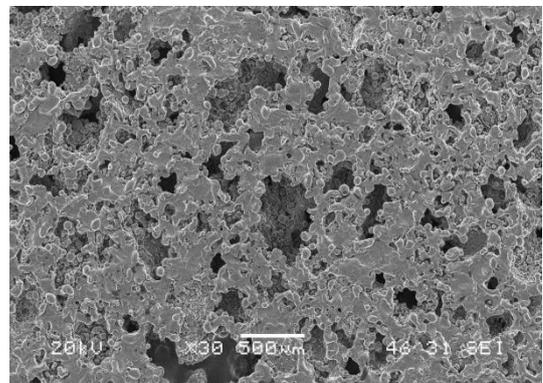


图 4 双孔结构多孔钛的微观组织

Fig.4 Microstructure of porous Ti with bimodal pore structure<sup>[38]</sup>

除上述几种常用的造孔剂外,稻壳也可作为造孔剂用于制备多孔钛,该多孔钛具有类取向孔结构,孔壁内部出现“长瘤状”钛纤维,为细胞的黏附生长提供了攀附物,进一步促进了多孔钛在医疗领域的应用<sup>[15]</sup>。

1.1.4 浆料成形法

浆料成形法是将钛或钛合金粉末与粘结剂、分散剂、发泡剂、聚乙烯醇等混合制成液态浆料,然后浇注模具中形成坯体,再经过脱脂、高温烧结制成多孔钛。添加剂的脱除是制备洁净多孔钛的关键工序,否则会污染多孔钛。浆料成形法包括凝胶注膜法、浆料发泡法、流延法、冷冻铸造法、模板法等<sup>[8,12,41]</sup>,各种方法的特点如表 2 所示。

目前,较常用的制备方法包括冷冻铸造法和模板法。

冷冻铸造法使用的冷冻剂主要是水<sup>[42-44]</sup>和炭烯<sup>[45,46]</sup>。水基浆料是一种相对绿色环保的浆料,对多孔钛的污染较小。西安交通大学 Lu<sup>[16]</sup>配制了 Ti-43Al-9V-1Y 粉末、羧甲基纤维素、瓜尔豆胶的水基浆料,采用冷冻

铸造法(制备工艺如图 5 所示)于-5℃时制备了具有定向长孔结构的多孔钛铝,其孔隙结构可通过调整浆料中的粉末含量来控制。当粉末含量由 10 vol%增加至 30vol%时,定向孔宽度由约 500 μm 减小至约 270 μm,而其等效热导率最高仅为 1.81 W m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>,且呈各向异性。

模板法是制备多孔钛的另外一种非常重要的方法。目前,采用的模板主要是高分子材料,一类是孔呈无序排列且孔径大小不一致,如聚氨酯海绵;一类是均匀等径的球形颗粒,如聚苯乙烯球。北京师范大学以聚氨酯海绵为模板,采用浆料成形法制备了具有网状结构且相互连通的多孔钛(如图 6 所示)<sup>[47]</sup>,其具有良好的电磁屏蔽效能,为 25~104 dB(电磁波频率为 0.3~3000 MHz,孔隙率为 88%~89%);较低的热导率,仅为 0.4~0.8 W m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>(孔隙率为 87%~89%),且随着孔隙率的增加,多孔钛的热导率显著降低;多孔钛的第一共振频率为 4000 Hz 左右,此时的吸声系数约 0.9<sup>[47,48]</sup>。

表 2 几种浆料成形法的特点

Table 2 Characteristics of several slurry forming processes

Preparation process	Advantages	Disadvantages
Gel casting	High open porosity, complex parts	High carbon content, complicated technology, low porosity
Slurring foaming	Interconnected pores, high porosity	Low strength and low accuracy, difficult to control pore size, high carbon content
Freeze casting	High porosity, directional pores	Low strength, long time to solidify, Ti powder settling easily, camphene is poisonous
Tape casting	To prepare porous Ti plate or strip continuously, small pore size	Low porosity
Template impregnation process	Porous Ti or Ti hollow spheres with high porosity	Pore characteristics are restrained by the template, large pore size, porous skeleton

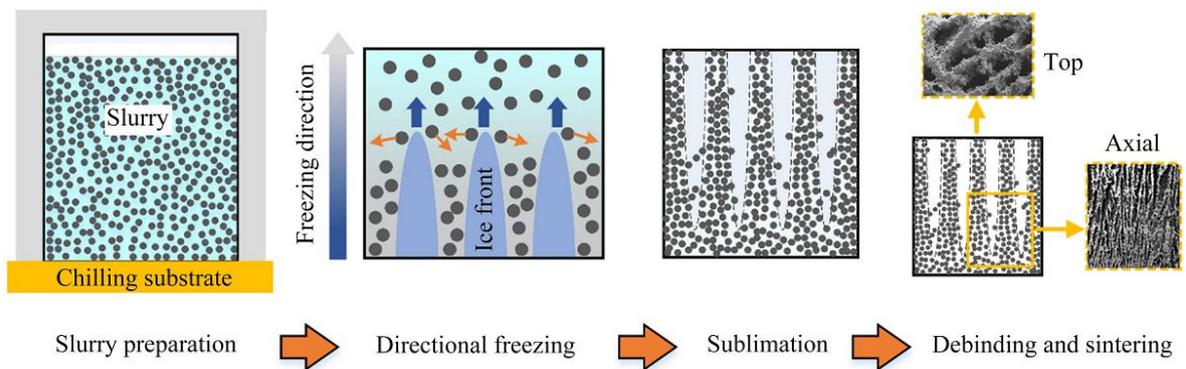


图 5 冷冻铸造法示意图

Fig.5 Schematic of freeze casting process<sup>[16]</sup>

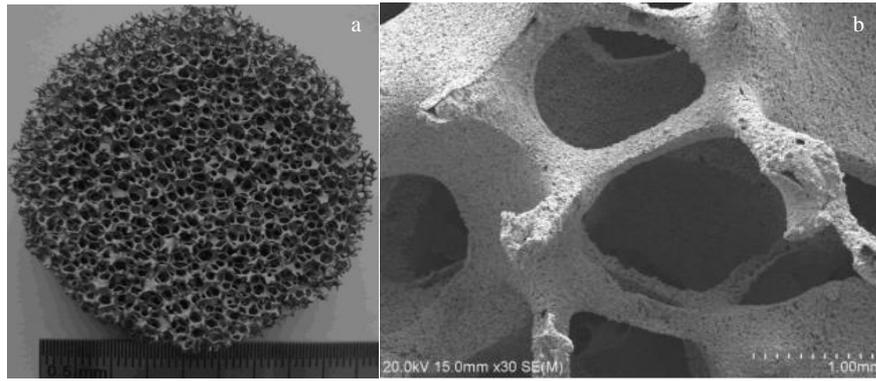


图 6 模板法制备多孔钛的宏观与微观形貌

Fig.6 Macroscopic image (a) and microstructure (b) of porous Ti produced by template impregnation process<sup>[47]</sup>

采用聚氨酯海绵制备的多孔钛，其孔筋内部为空心结构、孔壁表面未完全致密，且孔径均匀性较差，使得多孔钛的力学性能较低，尤其是压缩性能，无法满足冲击防护领域的应用需求。近年来，研究人员开发了以聚苯乙烯球为模板的金属空心球制备技术（如图 7 所示）<sup>[49]</sup>，其外径约 3.7 mm，但未见钛或钛合金空心球的报道。

西北有色金属研究院 Chen<sup>[50]</sup>以聚苯乙烯球为模板，采用浆料成形法制备了直径为 3~3.5 mm、壁厚为 0.3~0.4 mm 的镍基合金空心球，其密度为 0.69~0.98 g/cm<sup>3</sup>（均小于水的密度），抗压强度最高为 28 MPa。在此基础上，通过改进工艺，成功制备了钛空心球，其直径为 3~5 mm、壁厚为 0.12~0.35 mm、密度为 0.35~0.65 g/cm<sup>3</sup>。

1.1.5 3D 打印技术

目前，3D 打印技术主要用于制备致密钛或钛合金构件（如 3D 打印的钛燃油喷嘴突破 3 万个），较少用于制备多孔钛。澳大利亚 RMIT 大学学者<sup>[18]</sup>采用粉末床电子束熔化技术（EBM）制备了极小曲面结构的 TC4 植入体，其单胞尺寸为 2、2.5 和 3 mm。

西北有色金属研究院汤慧萍教授团队采用粉末床电子束 3D 打印技术制备了简单立方、六边形体和四面体 3 种钛合金点阵材料，其中，沉积态简单立方点阵材料的压缩性能最好，抗压强度达到 194.56 MPa，略低于青年密胫骨（204~213 MPa）与股骨（200~209 MPa）。经过 1200 °C × 2 h 高温热处理后，简单立方点阵材料的抗压强度达到 321.98MPa，并且脆性得到显著改善，可满足人体密质骨压缩性能的要求<sup>[51]</sup>。斜十二面体 TC4 点阵材料在 400 °C 的吸能效果高于室温的吸能效果<sup>[52]</sup>。为了进一步降低 3D 打印点阵材料的应力集中效应，汤慧萍教授提出了以三周期极小曲面（triple periodic minimal surfaces, TPMS）作为钛合金点阵材料的孔结构单元，其力学性能优于杆状结构点阵材料；点阵材料的屈服强度与相对密度近似呈线性关系，且“钻石型”结构的性能最佳，在相对密度为 0.40 时，屈服强度达到 212.25 MPa<sup>[53]</sup>。

除电子束选区熔化技术外，大量学者采用激光选区熔化技术（selective laser melting, SLM）开展了多孔钛或钛合金的制备及其力学性能研究<sup>[54,55]</sup>，由于制备工艺和孔隙率等存在差异，多孔钛的力学性能相差

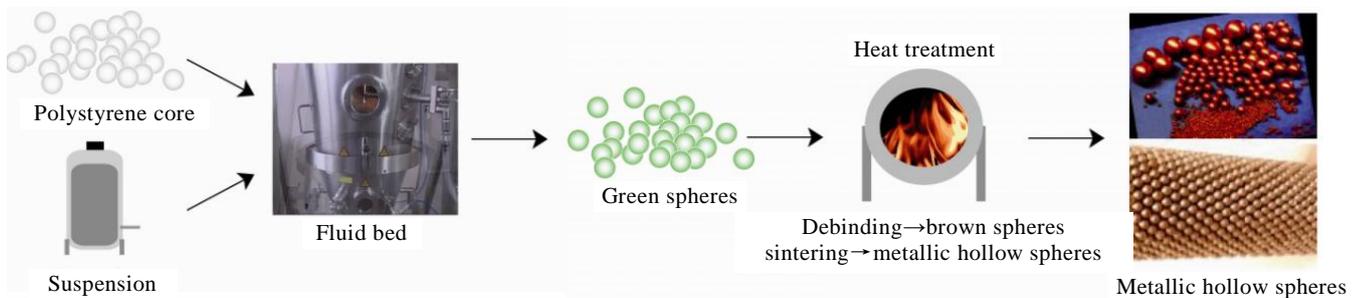


图 7 金属空心球制备工艺<sup>[49]</sup>

Fig.7 Manufacturing process of metal hollow sphere

较大。南京理工大学<sup>[19]</sup>制备了孔隙率为 38.0%~54.1% 的多孔钛, 经过碱处理和碱+预钙化处理, 其表面形成了多孔网状结构, 加快了羟基磷灰石的沉积速度, 改善了生物活性; 碱+预钙化处理具有更好的生物活性效果。江南大学<sup>[17]</sup>采用选择性激光烧结 (selective laser sintering, SLS) 技术制备了孔隙率为 63%、平均孔径为 178  $\mu\text{m}$  的 Ti-Mo 合金。

## 1.2 化学合成法

化学合成法是基于化学反应的原理, 在材料内部原位生成一定数量孔隙的多孔钛材料的方法。

### 1.2.1 反应烧结法

反应烧结法是基于 Kirkendall 效应来制备多孔 TiAl, 它是将钛粉和铝粉按照一定比例混合, 压制成特定尺寸的生坯, 然后在真空条件下进行高温烧结制备而成。当烧结温度低于 Al 的熔点 (660  $^{\circ}\text{C}$ ) 时, 由于 Al 原子的扩散系数远大于 Ti, 因此首先发生固相扩散反应, 从而在原来 Al 颗粒的位置形成少量的 Kirkendall 孔隙; 当烧结温度超过 Al 的熔点后, Al 发生熔化并迅速铺展在 Ti 颗粒周围并与其发生固液反应, 放出大量的热, 主要生成  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  (短条状)、 $\gamma\text{-TiAl}$  (短条状和等轴状) 和  $\text{TiAl}_3$  (等轴状或近等轴状) 3 种化合物, 且  $\text{TiAl}_3$  的相对密度较低, 在 650  $^{\circ}\text{C}$  的空气中抗氧化性最好<sup>[56,57]</sup>。

随着 Al 粉末粒度的增大, 多孔 TiAl 的最大孔径逐渐增大; 随着粗 Al 粉末含量的降低, 多孔材料的孔隙率和透气系数呈下降趋势<sup>[58]</sup>。为了获得高孔隙率、高吸能效果的多孔钛合金, 日本学者 Takata<sup>[59]</sup>采用反应烧结法和空间占位法制备了多孔  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金, 其单位体积能量吸收值为  $5.0 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ , 是相同密度 ( $1.5 \text{ g/cm}^3$ ) 多孔钛的 5 倍。

此外, 反应烧结法还可用于制备多孔 NiAl、FeAl、AlMg 等材料。

### 1.2.2 燃烧合成法

燃烧合成法是在高真空或介质气氛中点燃粉末压坯发生化学反应, 利用化学反应放出的热量促进自身反应的持续进行, 整个过程所需时间短。该方法包括自蔓延高温合成法 (self-propagating high temperature synthesis, SHS) 和热爆法 (thermal explosion, TE)。

SHS 法是在一定温度和气氛中点燃粉末压坯使之发生剧烈的化学反应, 反应放出的热量使临近粉末坯层处的温度骤然升高而引起新的化学反应, 并以燃烧波的形式蔓延至整个粉末压坯而生成新物质。该方法制备的产品纯度高, 生产周期短<sup>[8]</sup>。采用 SHS 法制备大尺寸多孔 TiAl 时, 增加放热剂的含

量, 燃烧反应的最高温度、反应速度和材料的孔隙率均增大<sup>[60]</sup>。

TE 法<sup>[56]</sup>通过对样品进行整体加热并引燃试样, 当达到样品的点燃温度时, 试样的温度会急剧升高到燃烧温度, 像“爆炸”一样, 合成时间在几秒到几十秒之间, 反应在整个压坯中同时进行。为了获得高孔隙率的多孔材料, 中国矿业大学冯培忠教授<sup>[61,62]</sup>将空间占位法与 TE 法结合起来, 制备了开孔率高达 86.3% 的  $\text{TiAl}_3$  多孔材料, 并可通过调节造孔剂的含量和颗粒大小, 有效控制多孔材料的孔径和孔隙率, 以满足不同应用领域的需求。此外, 升温速率对 TE 法制备  $\text{TiAl}_3$  多孔材料的反应机制影响较大。升温速率为 2~10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时, 其反应机制为扩散反应和热爆反应; 升温速率为 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  时, 热爆反应伴随整个过程, 释放的热量高达 1303  $\text{J/g}$ <sup>[63]</sup>。

### 1.2.3 钙热还原法

钙热还原法是以钛的氧化物为钛源 (主要是  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ )、 $\text{CaCl}_2$  为添加剂, 将二者按一定比例混合并压制成形, 然后进行高温热处理, 制得多孔先驱体; 随后, 采用 Ca 作为还原剂, 在高温下产生钙蒸气并与多孔先驱体发生还原反应, 对所得还原产物进行酸洗除去 CaO, 得到多孔钛。

$\text{TiO}_2$  作为钛源时, 高温热处理过程中, 它将与  $\text{CaCl}_2$  反应生成多孔钛酸钙 ( $\text{CaTiO}_3$ ), 然后被钙蒸气还原生成氧化钙和钛, 将氧化钙溶解掉, 形成多孔钛, 其微观形貌如图 8 所示。所制备多孔钛的孔隙率为 65%~81%, 具有连通且双峰孔隙结构<sup>[64,65]</sup>。

$\text{Ti}_2\text{O}_3$  作为钛源时, 高温热处理过程中,  $\text{CaCl}_2$  挥发留下大孔隙, 钙蒸气与  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  发生还原反应生成 CaO 和钛, 将 CaO 酸洗去除得到多孔钛, 进一步高温烧结提高其强度。 $\text{CaCl}_2$  是形成还原产物内部不同形貌的重要因素, 其推动钛颗粒的迁移并在表层聚集, 同时促进内部小尺寸钛颗粒和氧化钙颗粒混合聚集<sup>[66]</sup>。

### 1.2.4 脱合金法

脱合金法是制备海绵状均质纳米多孔金属及其合金的一种非常有效的方法, 它采用腐蚀液对合金进行溶解, 去除其中相对活泼的金属, 未溶解的金属原子聚合长大, 形成纳米多孔结构<sup>[66,67]</sup>。合金体系和电解质是脱合金法的关键因素。由于 Ti 和 Al 的标准电极电位差很大, 因此可采用该方法制备纳米多孔钛或钛合金; 采用 NaOH 作为电解质时, 以 TC4 合金为先驱体制备多孔钛合金的临界电压值为 0.6  $\text{V}$ <sup>[67]</sup>。

受到脱合金思想的启发, 近年来, 研究人员开发了一种采用熔融状态的低熔点金属 Mg 直接腐蚀 Ti-Mo 合金制备纳米多孔钛合金, 其孔径为几百纳米<sup>[68]</sup>。

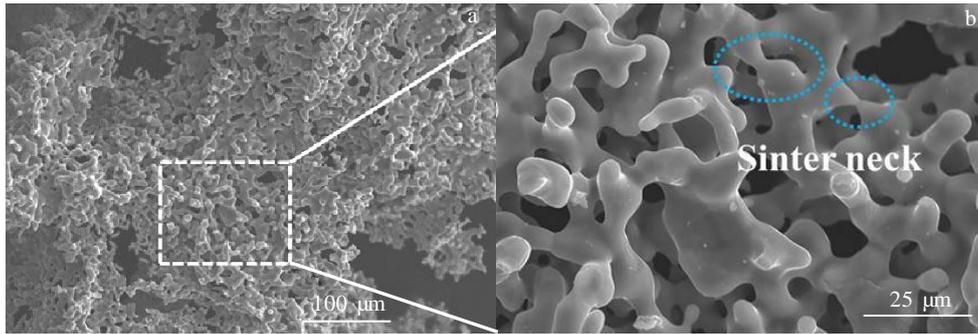


图 8 钙热还原法制备多孔钛的微观形貌

Fig.8 Morphologies of porous Ti made by calciothermic reduction<sup>[65]</sup>

## 2 多孔钛的应用

多孔钛已发展成为现代高技术领域不可或缺的关键支撑材料，它既继承了金属钛本身的特性，又因孔隙的存在而产生一系列功能特性，在生物医疗、过滤与分离、电化学等领域具有广阔的应用前景。

### 2.1 生物医疗领域

多孔钛表面是细胞增殖和骨骼生长的最佳基础，大量的孔隙结构使得生物细胞更容易长入且与人骨结合良好，同时可通过调整孔隙率获得与人骨匹配的弹性模量，消除了致密钛引起的应力屏蔽效应<sup>[3,6]</sup>。目前，用于生物医疗植入体的钛合金包括纯 Ti、Ti6Al4V、Ti13Nb13Zr、Ti6Ta4Sn、Ti15Mo5Zr3Al、Ti12Mo6Zr-2Fe、Ti30Nb、Ti30Ta、Ti6Al7Nb 等<sup>[69]</sup>。国外 ZIMMER BIOMET、NOVAX DMA、ADLER ORTHO、Lima-Lto S.P.A、Exactech、Joimax、Mott Corporation 等公司，国内西北有色金属研究院、嘉思特华剑医疗器材（天津）有限公司、爱康医疗等企业已采用 3D 打印技术制备了人工关节、人工椎体、脊柱/脊椎融合器、髌关节臼杯、颅骨、全髌关节假体、骨小梁垫块等多孔钛

合金植入体<sup>[3,6]</sup>，部分植入体如图 9 所示，其孔隙率均超过 45%、孔径可在 100~1200 μm 范围内调控<sup>[70]</sup>，所制备的部分医疗植入体已取得 CE、FDA 或 CFDA 认证。Mott Corporation 还开发了多孔钛药物传输元件。

此外，多孔 TiNi 形状记忆合金可用于骨关节、牙齿等硬组织的修复和替换外科植入材料<sup>[71]</sup>。

### 2.2 过滤与分离领域

多孔钛过滤器可广泛应用于食品、医药、电子、冶金、化工等行业的液固、气固过滤与分离，尤其是强腐蚀性介质的过滤与分离。

国内西北有色金属研究院开发的多孔钛过滤元件的性能如表 3 所示<sup>[72]</sup>，其过滤精度最高达 1 μm，若制备成非对称过滤膜元件后，过滤精度可提高到 0.3 μm。国外代表性的企业有 Eaton Technologies GmbH、Mott Corporation、ADMA 等。Eaton Technologies GmbH 公司生产的多孔钛管（图 10），其外径为 φ60 mm，长度为 127~1016 mm，过滤等级为 0.5, 1, 5, 10, 15, 35, 50 和 100 μm，过滤效率为 99.5%，最大压差为 1.7 MPa；Mott Corporation 公司生产的多孔钛板的厚度最小为 0.18 mm；ADMA 公司生产的多孔钛的孔隙率为

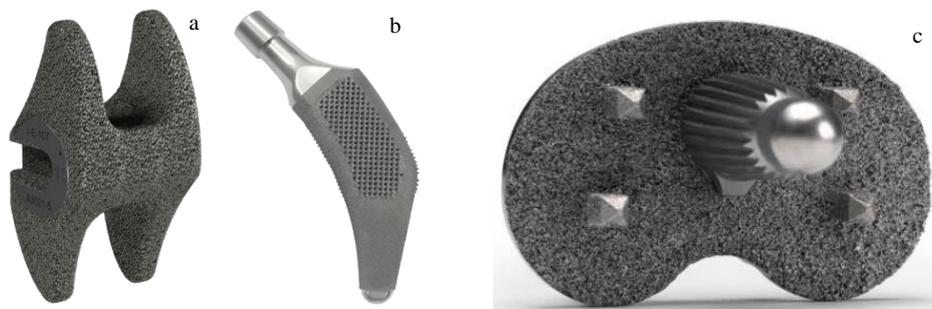


图 9 国外企业采用 3D 打印技术制备的部分医疗植入体

Fig.9 Partial medical implants produced by 3D-printing process for foreign enterprises: (a) bone trabecular, (b) hip prosthesis, and (c) tibial tray

表 3 烧结钛过滤元件的性能

Table 3 Performance of sintered porous Ti filter elements<sup>[72]</sup>

Filter grade	Specified minimum particle size in liquid for		Maximum pore size/ $\mu\text{m}$	Permeability coefficient / $\text{m}^3 (\text{h kPa m}^2)^{-1}$	Compressive failure strength/MPa
	Filtration efficiency/ $\mu\text{m}$				
	98%	99.9%			
TG001	1	5	$\leq 5$	$\geq 6$	$\geq 2.5$
TG003	3	7	$\leq 10$	$\geq 12$	$\geq 2.5$
TG006	6	10	$\leq 15$	$\geq 42$	$\geq 2.0$
TG010	10	14	$\leq 30$	$\geq 90$	$\geq 2.0$
TG020	20	32	$\leq 50$	$\geq 200$	$\geq 1.5$
TG035	35	52	$\leq 100$	$\geq 450$	$\geq 1.5$
TG060	60	85	$\leq 150$	$\geq 650$	$\geq 1.0$

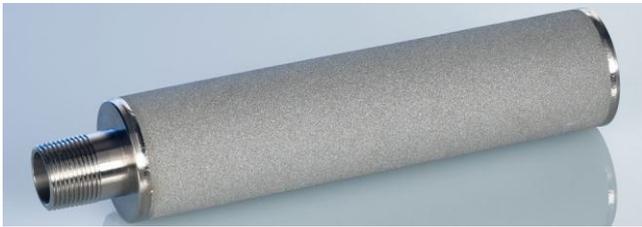


图 10 EATON 生产的多孔钛管

Fig.10 Porous Ti tube produced by EATON Technologies GmBH

20%~60%、厚度为 0.25~101.6 mm、平均孔径为 10~15  $\mu\text{m}$ 。

此外,多孔钛是反渗透淡化海水用半透膜很好的支撑材料。与塑料支撑材料相比,采用轧制法制备的多孔钛板(厚度为 2 mm、孔隙率为 28%~30%),其强度高 3 倍以上(抗弯强度为 130~140 MPa,抗拉强度为 85 MPa),透水率高 1 倍以上(35 L/m<sup>2</sup> min),而且淡化后的水无毒无味,材料使用寿命长<sup>[73]</sup>。

### 2.3 电化学领域

在电化学领域,多孔钛可用作氯碱电解工业中的电极材料。采用粉末轧制法制备的多孔钛板(孔隙率约 10%)作氯碱电解槽阳极可以显著降低制备成本,且多孔钛板与贵金属涂层结合强度高,不容易剥落<sup>[73]</sup>,如西北有色金属研究院已经开发出的多孔钛/氧化铌电极,其电流效率超过 95%<sup>[74]</sup>。Mott Corporation 生产的多孔钛板,其厚度为 0.254 mm、孔隙率为 60%,在其表面涂覆催化剂后可用于制氢、燃料电池、航天器制气等领域;安泰科技开发了用于氢燃料电池领域的多孔钛气体扩散层。

多孔钛还可用作聚合物电解质膜(PEM)水电解池的集流体,其厚度为 0.8~2.0 mm、孔隙率为 20%~50%、孔径为 5~30  $\mu\text{m}$ 、透气系数为 10<sup>-13</sup>~10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>、比电阻为

5~10 m $\Omega \cdot \text{cm}$ <sup>[75]</sup>。此外,研究人员采用溶胶-凝胶法制备多孔 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb 阳极作为活性电化学膜(REM)对废水中的抗逆转录病毒药物进行电化学降解处理<sup>[76]</sup>,多孔 Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PbO<sub>2</sub> 电极用于处理水中的氯离子<sup>[77]</sup>,基于粉末冶金法制备的多孔 TiNi 电极用于析氧反应<sup>[78]</sup>,利用水热法制备的多孔钛掺杂 MoO<sub>2</sub>用于锂离子电池电极材料<sup>[79]</sup>。美国 Crista Chemical Company LLC's (3C)公司在金属或非金属材料脉冲电镀钛或钛合金层后制备的多孔钛将用于下一代轻量化汽车的电池电极材料,其高的能量体积比优于传统的铅酸电池,且充电次数显著提升<sup>[6]</sup>。

### 2.4 其他应用

多孔钛或基于 Kirkendall 效应制备的多孔 TiAl 金属间化合物材料可用于高精度的微流量控制器<sup>[3,75]</sup>。作者所在课题组采用模压成形法制备了孔隙率为 2.4%~24.9%、最大孔径<10  $\mu\text{m}$ 的多孔钛微流量控制罐(图 11),其透油量为 2~15 g/min MPa。此外,Mott Corporation 开发了多孔钛系列的火焰阻燃器、节流器、流化床、换热器、色谱柱筛板等。



图 11 多孔钛微流量控制器

Fig.11 Microflow controller for porous Ti

### 3 结 语

孔结构是影响多孔钛的力学、过滤与分离、电催化等性能的关键因素,同时也对其应用领域产生显著影响。目前,多孔钛的制备方法主要包括粉末冶金法和化学合成法 2 大类,2 种方法制备的孔结构特性存在显著差异。从应用角度考虑,用于生物医疗领域时,宜采用 3D 打印技术制备个性化多孔钛;用于过滤与分离领域时,宜采用压制成形法制备多孔钛;用于电化学领域,宜采用“压制成形+脱合金法”制备高比表面积多孔钛。此外,钛粉末的形貌、粒度及其分布、流动性等特性也对多孔钛的孔结构产生重要影响。

多孔钛已发展成为现代高技术领域不可或缺的关键支撑材料,然而,其孔结构的精确控制与实际应用需求相差甚远;同时,应用环境对孔结构的影响机制还未澄清。此外,深海、深空、深地、深蓝等战略高技术领域对多孔钛的需求与日俱增,亟需通过多学科交叉融合,加强超轻质、超高强多孔钛的制备技术及相关机理研究。

#### 参考文献 References

- [1] Leynes C, Peters M. Translated by Chen Zhenhua(陈振华). *Titanium and Titanium Alloy*(钛及钛合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 1
- [2] Zhang Xiyan(张喜燕), Zhao Yongqing(赵永庆), Bai Chenguang(白晨光). *Titanium Alloy and Its Application*(钛合金及应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 67
- [3] Tang Huiping(汤慧萍), Wang Jian(王建). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2014, 33(9-10): 576
- [4] Ren Xinming(任鑫明), Ma Beiyue(马北越), Zhang Bowen(张博文) et al. *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2018, 46(1): 61
- [5] Zhang Yan(张艳), Tang Huiping(汤慧萍), Li Zengfeng(李增峰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 476
- [6] Shbeh Mohammed Menhal, Goodall Russel. *Advanced Engineering Materials*[J], 2017, 19(11): 1 600 664
- [7] Huang Peiyun(黄培云). *Principle of Powder Metallurgy*(粉末冶金原理)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997
- [8] Liu Jie(刘杰). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2012
- [9] Li Fuping(李福平). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2016
- [10] Liu Zhiqiang, Ji Feifei, Wang Mingqiang et al. *Metals*[J], 2017, 7(3): 87
- [11] Liu Aoyun(刘奥运). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2018
- [12] Xiao Jian(肖健). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016
- [13] Wang Xiaohua, Li Jinshan, Hu Rui et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(8): 2317
- [14] Li Boqiong(李伯琼). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2011
- [15] Wang Xinsheng(王新生). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2017
- [16] Lu Zhongliang, Xu Wenliang, Cao Jiwei et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2020, 30(2): 382
- [17] Xie Fangxia(颜芳霞), He Xueming(何雪明), Lv Yanming(吕彦明) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2016, 30(4): 109
- [18] Atae Arash, Li Yuncang, Fraser Darren et al. *Materials and Design*[J], 2018, 137(1): 345
- [19] Xu Linlin(续琳琳). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2016
- [20] Yang K, Wang J, Liu J et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(S2): 418
- [21] Xi Zhengping(奚正平), Tang Huiping(汤慧萍). *Sintered Porous Metal Materials*(烧结金属多孔材料)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 170
- [22] Nazari Keivan A, Hilditch Tim, Dargusch Matthew S et al. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2016, 63: 157
- [23] Liu Shifeng(刘世锋), Liu Quanming(刘全明), Tang Huiping(汤慧萍) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2014, 28(20): 122
- [24] Xu Guangsheng, Kou Hongchao, Liu Xianghong et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(8): 2041
- [25] Li Zengfeng(李增峰), Tan Ping(谈萍), Ge Yuan(葛渊) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2020, 39(3): 243
- [26] Zhao Shaoyang(赵少阳), Tan Ping(谈萍), Chen Gang(陈刚) et al. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2015, 20(5): 753
- [27] Qu Xuanhui(曲选辉). *Principle and Process of Powder Metallurgy*(粉末冶金原理与工艺)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013: 139
- [28] Tan Ping(谈萍), Li Zengfeng(李增峰), Ge Yuan(葛渊). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2020, 38(1): 30

- [29] Oppenheimer S, Dunand D C. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(13): 4387
- [30] Murray N G D, Dunand D C. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(8): 2269
- [31] Wang Zhelei(王哲磊), Ren Xueping(任学平), Hou Hongliang(侯红亮) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy(粉末冶金材料科学与工程)*[J], 2015, 20(3): 362
- [32] Wang Zhelei(王哲磊), Wang Yaoqi(王耀奇), Hou Hongliang(侯红亮) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2016, 30(5): 91
- [33] Ashby Michael F. *Material and the Environment: Eco-informed Material Choice*[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013: 266
- [34] Xiao Jian(肖健), Qiu Guibao(邱贵宝). *Materials China(中国材料进展)*[J], 2018, 37(5): 372
- [35] Arifvianto Budi, Zhou Jie. *Materials*[J], 2014(7): 3588
- [36] Butev Ezgi, Esen Ziya, Bor Sakir. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2016, 60: 127
- [37] Shbeh Mohammed Menhal, Goodall Russel. *Metal Powder Report*[J], 2016, 71(6): 450
- [38] Zhang Yan(张艳). *Thesis for Master(硕士学位论文)*[D]. Shenyang: Northeastern University, 2010
- [39] Wang Xiaohua(王晓花), Li Jinshan(李金山), Hu Rui(胡锐) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(6): 1392
- [40] Liu Jing(刘静). *Thesis for Master(硕士学位论文)*[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2017
- [41] Biasetto Lisa, Moraes Elisangela Guzi de, Colombo Paolo *et al. Journal of Alloys and compounds*[J], 2016, 687: 839
- [42] Jenei Peter, Choi Hyelim, Toth Adrian *et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2016, 63: 406
- [43] Choi Hyelim, Shilko Serge, Gubicza Jenő *et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2017, 72: 66
- [44] Weaver Jordan S, Kalidindi Surya R, Wegst Ulrike G K. *Acta Materialia*[J], 2017, 132: 182
- [45] Wang Guohui, Fu Hua, Zhao Yanzhong *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27(9): 2007
- [46] Wang Guohui, Fu Hua, Zhou Kechao *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27(8): 1815
- [47] Liu P S, Qing H B, Hou H L *et al. Materials Design*[J], 2016, 92: 823
- [48] Liu Peisheng(刘培生), Hou Hongliang(侯红亮), Qing Huaibin(顷淮斌) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2015, 25(4): 1025
- [49] Andreas Ochsner, Christian Augustin. *Multifunctional Metallic Hollow Sphere Structures-Manufacturing, Properties and Application*[M]. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009: 23
- [50] Chen Jinmei, Xu Lei, Li Yaning *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(6): 1308
- [51] Zhang Xuezhe(张学哲). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Shenyang: Northeastern University, 2019
- [52] Xiao Lijun, Song Weidong, Wang Cheng *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2015, 640: 375
- [53] Fan Yongxia(樊永霞). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Shenyang: Northeastern University, 2019
- [54] Attar H, Lober L, Funk A *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2015, 625: 350
- [55] Chen S Y, Huang J C, Pan C T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 713: 248
- [56] Liu Yanan(刘亚南), Jiao Xinyang(焦欣洋), Feng Peizhong(冯培忠). *Materials China(中国材料进展)*[J], 2017, 36(7-8): 532
- [57] Jiang Yao(江垚), He Yuehui(贺跃辉), Huang Boyun(黄伯云) *et al. Materials China(中国材料进展)*[J], 2010, 29(3): 18
- [58] Tan Ping(谈萍), Ge Yuan(葛渊), Tang Huiping(汤慧萍) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2008, 37(S4): 561
- [59] Takata Naoki, Uematsu Keisuke, Kobashi Makoto. *Materials Science & Engineering A*[J], 2019, 697: 66
- [60] Arakawa Yuya, Kobashi Makoto, Kanetake Naoyuki. *Intermetallics*[J], 2013, 41: 22
- [61] Wang Z, Jiao X Y, Feng P Z *et al. Intermetallics*[J], 2016, 68: 95
- [62] Jiao X Y, Wang X H, Kang X Q *et al. Materials Letters*[J], 2016, 81: 261
- [63] Jiao Xinyang, Feng Peizhong, Wang Jianzhong *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 811: 152 056
- [64] Lei X J, Xu B Q, Yang G B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017(690): 916
- [65] Lei Xianjun, Xu Baoqiang, Yang Guobo *et al. Materials Science & Engineering:C*[J], 2018, 91: 125
- [66] Yang Guobo(杨国波). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018
- [67] Li Yaning(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
- [68] Zhao Guangyu, Zhang Li, Niu Yanning *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2017, 224: 64
- [69] Palka Krzysztof, Pokrowiecki Rafa. *Advanced Engineering Materials*[J], 2018, 20(5): 1 700 648
- [70] Wang Qingge, Zhou Peng, Liu Shifeng *et al.* *Nanomaterials*[J], 2020, 10(6): 1244
- [71] Zhang Shiwei(张士卫). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2016, 34(3): 222
- [72] GB/T 6887-2019[S], 2019
- [73] Baoji Institute of Nonferrous Metals(宝鸡有色金属研究所). *Powder Metallurgy Porous Materials (Second)*(粉末冶金多孔材料下)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1979: 151
- [74] Chen G, Li G Z, Xiang C S *et al.* *Powder Metallurgy*[J], 2016, 59(4): 249
- [75] Ma Qian, Francis H Froes. *Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications*[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2015: 548
- [76] Zhou Chengzhi, Wang Yanping, Chen Jie *et al.* *Environment International*[J], 2019, 133(Part A): 105 157
- [77] Xu Kangdong, Peng Jianghua, Chen Pan *et al.* *Processes*[J], 2019, 7(10): 762
- [78] Guenani Nihal, Barawi Mariam, Villar-Garcia Ignacio J *et al.* *Sustainable Energy & Fuels*[J], 2020(4): 4003
- [79] Zhong Canyu, Lai Qi, Liao Xianjie *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2018, 29(20): 17 571

## Preparation and Application of Porous Titanium

Wang Jianzhong, Ao Qingbo, Jing Peng, Wang Jian

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

**Abstract:** Titanium and its alloys with low density, high strength, good corrosion resistance, good biocompatibility and so on are widely used in the fields of aerospace, marine engineering, petrochemical industry, biomedical, electronic engineering, etc., and it is a very important strategic metal after steel and aluminum, known as the “third metal”, “space metal” and marine metal”. Porous titanium is a kind of structural and functional integrated material with dual properties of both porous material and titanium, and it is also an indispensable key supporting material in modern high-tech field. The paper reviewed the preparation processes of porous titanium, including powder metallurgy techniques (loose sintering, die compaction process, space holder method, slurry forming technique and additive manufacturing process), and chemical synthesis (reaction sintering, combustion synthesis, calciothermic reduction, dealloying), and the application status of porous titanium was briefly described in the fields of biomedical, filtration & separation, and electrochemistry, etc. Pore structure of porous titanium is the key factor affecting its applied properties, so it should be strengthened to control accurately the pore structure and to study its coupling mechanism with the applied conditions. Furthermore, the design and preparation technology of porous titanium with ultra-lightweight and ultra-high strength should be developed through the interdisciplinarity of materials, mechanics and mathematics.

**Key words:** porous titanium; pore structure; preparation; application

---

Corresponding author: Wang Jianzhong, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231095, E-mail: 18909223238@163.com