

亚稳 β 钛合金在生物医学领域的研究进展

孙纯纯¹, 郭志君¹, 张金勇¹, 李运峰², 蔡变云³, 沈宝龙^{1,4}

(1. 中国矿业大学 材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

(2. 四川大学 华西口腔医学院, 四川 成都 610041)

(3. 河南科技大学 医学技术与工程学院, 河南 洛阳 471000)

(4. 东南大学 材料学院, 江苏 南京 211189)

摘要: 钛及钛合金因生物相容性优异、弹性模量低、综合力学性能良好及耐腐蚀性强被广泛应用于生物医学领域, 成为继不锈钢、钴铬合金后最有前景的医用金属材料之一。本文从生物力学性能、生物耐腐蚀性及生物相容性和抗菌性角度出发, 介绍了近 10 年来亚稳 β 型钛合金在生物医用领域的发展现状和研究进展, 重点探讨了通过改变合金元素组成、热处理工艺及合金加工成型方法来改善 β 型钛合金生物力学性能的研究进展。

关键词: 生物医用; 亚稳 β 钛合金; 弹性模量; 强度; 耐蚀性

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)03-1111-14

钛及钛合金因具有比强度高、弹性模量低、耐蚀性强及生物相容性好等特性被广泛应用于生物医学领域^[1], 如人工髋关节、人工膝关节、人工心脏瓣膜、人工血管支架、人工下颌骨、人工颅骨、人工胸骨、人工脊椎骨、牙科种植体、牙齿矫正固定器及钛骨钉钛骨板等^[2,3]。

钛(Ti)是一种过渡金属, 在 883 °C (β 转变温度, β transus)附近存在同素各向异性转变, 在此温度以下, 其晶体结构为六方致密 α 相, 当 Ti 元素高于 β 转变温度时形成具有体心立方结构的 β 相, 在金属熔化之前保持稳定, 利用这一特性可获得微观组织为 α 、 β 或 α/β 型的合金^[4]。医用钛合金的研究发展历程大致分为 3 个阶段, 第 1 阶段主要为纯钛和 Ti-6Al-4V, 第 2 阶段为 $\alpha+\beta$ 型合金, 以 Ti-5Al-2.5Fe 和 Ti-6Al-7Nb 为代表^[1], 第 3 阶段则为 β 型和亚稳 β 型钛合金, 如 Ti-12Mo-3Nb^[5]、Ti-25Nb-(8-15)Sn^[6]等; 其中 $\alpha+\beta$ 型 Ti-6Al-4V 合金被广泛应用于矫形外科假体和牙种植领域, 但因其弹性模量 (约为 110 GPa) 远高于人体骨 (20~30 GPa), 植入人体后易引起长期“应力屏蔽和应力刺激(stress shielding effect, SSE)”, 造成植入体周围骨组织吸收或萎缩。此外, 合金中 Al 和 V 离子的缓慢释放会导致神经退行性疾病, 如周围神经病、骨软化症和阿尔茨海默病等并发症^[7]。

除弹性模量外, 金属材料的高强度及塑性也是硬组织修复的关键因素, 它决定着材料的疲劳寿命, 植入金

属在人体使用过程中, 由于载荷的往复循环, 容易因疲劳而失效^[8,9]; 此外, 植入金属的耐腐蚀性和无毒性也是决定其长期稳定性的关键, 避免在人体内引起植入体周围炎症或过敏反应^[10,11], 可保障植入物的使用寿命。

因此要求钛合金植入材料无毒、弹性模量尽可能接近或稍高于人骨, 同时材料应具有良好的抗疲劳性能及耐蚀性^[5]。 β 钛合金是指合金中具有足够多的 β 稳定元素(高于 β 稳定元素的临界浓度 β_c), 当从 β 相区淬火时, 不会形成马氏体, 从而将 β 相保留至室温。 β 钛合金分为亚稳 β 钛合金及稳态 β 钛合金, 亚稳 β 钛合金指合金中的 β 稳定元素含量处于 β_c 和 β_s 之间, 由于其主要特点是具有优良的可热处理强化效应、复杂的相组成、良好的可加工性^[12], 具有优异的生物相容性及具有比 α 、 $\alpha+\beta$ 型钛合金更低的弹性模量, 因此更适合作为人体内硬组织修复材料^[13,14]。

相关生物医用亚稳 β 钛合金的综述主要集中在通过优化合金成分设计提高其生物力学性能, 尤其是降低弹性模量, 但对于亚稳 β 钛合金在生物力学性能、生物耐腐蚀性及生物相容性与抗菌性等方面的生物综合性能评述并不多^[15-17], 本文针对提高生物医用亚稳 β 钛合金的生物力学性能、耐生物腐蚀性、生物相容性及抗菌性三大方面, 从优化合金组成成分设计, 对合金进行冷轧、固溶、时效等热处理与热机械处理以及选择合适的

收稿日期: 2021-03-06

基金项目: 国家自然科学基金 (52001324); 江苏省自然科学基金 (BK20200643); 中国博士后科学基金 (2020M671641); 中国矿业大学未来杰出人才助力计划 (2020WLJRCRCZL061); 江苏省研究生科研与实践创新计划 (KYCX20_1876)

作者简介: 孙纯纯, 女, 1997 年生, 硕士生, 中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116, E-mail: cc.sun@cumt.edu.cn

先进合金制备成型加工方法三个角度出发,介绍了近 10 年来国内外研究学者在开发设计含有 Mo、Zr、Sn、Ta、Nb 等无毒元素的亚稳态 β 型钛合金^[5,8]的研究进展,并提出了未来亚稳 β 钛合金应用于生物医疗领域存在的问题与发展建议,可为钛合金及骨科、牙科等材料及医学领域的科研与医疗工作者提供一定指导性参考。

1 亚稳 β 钛合金

表 1 对比展示了近年来国内外学者相继开发设计的一系列新型生物医用亚稳 β 钛合金的成分、加工制备工艺过程及弹性模量、强度硬度、弹塑性与耐腐蚀性等钛合金材料用作生物植入材料的基本性能指标。如表 1 所示,研究人员主要致力于开发含有 Mo、Zr、Nb、Sn、Ta 等生物无毒元素的亚稳 β 型钛合金,主要通过真空感应电弧熔炼、选择性激光熔炼、放电等离子烧结、粉末注射成型、金属注射成型等方法制备合金,相比于传统的铸造生产,这几种先进的制造技术可降低加工成本、缩短生产周期,精准高效地制备出表面致密、形状复杂、接近最终成形且高质量的生物医用亚稳 β 型钛合金。接着对制得的合金进行不同的冷轧、热轧、均质化、时效、固溶 (solution treatment, ST) 等热机械加工与热处理工艺,在不同程度上显著改善了合金的性能^[18,19]。表 1 中合金的弹性模量多为 40~90 GPa, 屈服强度为 400~1180 MPa, 极限抗拉强度为 600~1250 MPa, 硬度 (HV) 集中于 2500~4800 MPa, 伸长率相差较大, 对其耐腐蚀性的研究集中在与传统的商用纯钛和 Ti-6Al-4V 作对比。

与表 1 中其他合金相比,经均质化处理、锻造、固溶处理(950 °C)2 h 所得 Ti-8Mo-4Nb-2Zr 合金由于添加适量 Nb 和 Zr 的协同作用,经过固溶处理后有效抑制了非

热 ω 相形成,保留了大量的低模量 β 相,从而使其弹性模量最低(35.4 GPa)^[10],与人体骨组织最接近;此外,由于马氏体 α'' 相在 β 相中形核与长大产生应力松弛,合金从而表现出超弹性行为,虽然该合金强度适中,但其较低的弹性模量及较好的延展性,使其具有潜在的生物医用价值;Ti-3Zr-Mo-15Nb^[20]合金经 $\alpha+\beta$ 相区轧制后在 750 °C 下进行固溶处理, β 相快冷时不能通过扩散转变成平衡的 α 相,合金中 β 稳定元素含量又不足以使高温 β 相保留到室温,因此 β 相中原子通过集体有规律的近程迁移,发生切变相变形成溶质元素过饱和的 α'' 斜方马氏体,随后在 410 °C 时效处理后, α'' 相部分溶解生成少量 α 相及块状马氏体相(α_m),晶粒内部存在多种亚稳相,使合金具有最高的屈服强度(1180 MPa),一定数量的 α'' 斜方马氏体降低了合金的弹性模量(84 GPa),该性能已达到并超过硬组织修复植入材料所要求的力学性能,而时效处理温度为 250 °C 时的 Ti-3Zr-Mo-15Nb 合金其晶粒内部主要由少量的短小 α'' 斜方马氏体和少量的粗大板条 α 马氏体,同时存在着高密度位错,可达到中强度(485 MPa)、低模量(59 GPa)、高塑性(伸长率 28.5%)的最佳匹配,综合力学性能与人体骨骼最为接近;此外,经过热轧并均质化处理后的 Ti-15Zr-7.5Mo^[21]由于 β 稳定剂 Mo 的不足,热处理过程中在 β 基体中析出了强硬的 ω 相,从而使合金具有相对较高的硬度 HV(4790 MPa)及较高的弹性模量(114 GPa),但其摩擦腐蚀性能却优于 Ti-15Zr-15Mo,在牙科等腐蚀应用环境中具有较好的应用前景。

总之,开发设计含有 Mo、Zr、Nb、Sn 等无毒无害的亚稳 β 钛合金,随即对制备的合金进行不同热机械加工与热处理工艺,可控制合金的相变及微观组织形貌来获得生物力学相容性的良好匹配,从而有效减少外科植

表 1 新型生物医用亚稳 β 钛合金的性能

Table 1 Performance of new biomedical metastable β -titanium alloy^[20-40]

Alloy	Processing method	Elastic modulus/GPa	Mechanical propoortiey(MPa, ratio value)	Hardness, HV/MPa	1-Elongation/ 2-Elastic recovery strain	Corrosion resistance	Reference
Ti-3Zr-Mo-15Nb	750 °C/ST/30 min, 410 °C aging treatment	84	UTS-1250; YS-1180	-	1-6.5%	-	[20]
Ti-3Zr-Mo-15Nb	750 °C/ST/30 min, 250 °C aging treatment	59	UTS-765; YS-485	-	1-28.5%	-	[20]
Ti-12Mo-5Zr	Homogenized	90.9	UTS-1028; YS-956	3960	1-4.1%	-	[22]
Ti-12Mo-5Zr	780 °C/ST	78.6	UTS-695; YS-540	4270	1-3.9%	-	[22]
Ti-12Mo-5Zr	860 °C/ST	64.5	UTS-628; YS-509	4400	1-4.7%	Good	[22]
Ti-12Mo-3Nb	950 °C/ST/1 h, WQ	105	Strength: TS-747; YS-447	-	1-42%	Lower than Ti-6Al-4V	[5]
Ti-25Nb-8Sn	Cast	52	Bending strength: 962	-	-	-	[6]
Ti-25Nb-9Sn	Cast	53	Bending strength/modulus ratio: 20.5	-	2-73%	-	[6]
Ti-25Nb-10Sn	Cast	73	-	-	2-92%	-	[6]
Ti-25Nb-11Sn	Cast	61	Bending strength/modulus ratio: 20.6	-	-	-	[6]
Ti-25Nb-15Sn	Cast	132	Bending strength: 1777	-	-	-	[6]

Ti-24Nb-4Zr-8Sn	Metal injection molding 1400 °C sintering	53.5	UTS-656; YS-636	-	1-9.2%	-	[23]
Ti-24Nb-4Zr-8Sn	1500 °C sintering	57.1	UTS-655; YS-627	-	1-4.2%	-	[23]
Ti-30Nb-2Sn	1000 °C/ST/1 h, WQ	69	UTS-500; YS-307	2020	-	-	[24]
Ti-30Nb-2Sn	400 °C aging treatment	100	UTS-889; YS-853	3590	-	-	[24]
Ti-8Mo-4Nb-2Zr	1000 °C/24 h treating, swaging, 950 °C/ST/2 h, quenching	35.4	YS-798	-	1-15%	-	[10]
Ti-30Nb	1000 °C homogenizing 10 h, 800 °C ST then WQ/FC	WQ-79; FC-99	WQ: UTS-601; YS-340	WQ-202; FC-337	WQ: 1-28.25%	Quite good	[25]
Ti-30Nb-1Fe	Ditto	WQ-79; FC-104	WQ: UTS-627; YS-602	WQ-282; FC-349	WQ: 1-17.5%	Quite good	[25]
Ti-30Nb-3Fe	Ditto	WQ-78; FC-82	WQ: UTS-650; YS-625	WQ-255; FC-261	WQ: 1-18%	-	[25]
Ti-30Nb-5Fe	Ditto	WQ-79; FC-81	WQ: UTS-689; YS-626	WQ-246; FC-250	WQ: 1-16.5%	-	[25]
Ti-15Zr-7.5Mo	Hot-rolling, 1000 °C homogenizing/24 h	114	-	4790	-	Quite good	[21]
Ti-15Zr-15Mo	Ditto	74	-	3980	-	-	[21]
Ti-23Hf-3Mo-4Sn	950 °C homogenizing 20 h, cold rolling, 900 °C/ST/1.8 ks	55	UTS-920	-	2-4%	-	[26]
Ti-23Hf-3Mo-4Sn	950 °C homogenizing 20 h, cold rolling, 800 °C/ST/1.8 ks	55	UTS-1010	-	2-3.8%	-	[26]
Ti-33Nb-4Sn	800 °C homogenizing 4 h, cold rolling, ST/1 h	36	UTS-855; YS-763	-	-	-	[27]
Ti-16Nb	Powder injection molding	128	-	6200	-	-	[28]
Ti-16Nb-2Sn	Ditto	77	-	4500	-	-	[28]
Ti-16Nb-4Sn	Ditto	92	-	5100	-	-	[28]
Ti-35Nb-2Ta-3Zr	Cold rolling	74	-	-	-	-	[29]
Ti-35Nb-2Ta-3Zr	Cold rolling+annealing	55	-	-	2-47.94%	-	[29]
Ti-35Nb-2Ta-3Zr	Cold rolling+ST	67	-	-	2-35.36%	-	[29]
Ti-32Nb-2Sn	ST and quenching	60	TS-780; YS-665	2600	1-32%	-	[30]
Ti-32Nb-2Sn	500 °C aging treatment	82	TS-1070; YS-960	3200	1-8%	-	[30]
Ti-32Nb-2Sn	600 °C aging treatment	-	TS-685; YS-560	2400	1-7%	-	[30]
Ti-29Nb-2Mo-6Zr	90% Cold rolling deformation	76	HV/YM=3.38	2580	-	-	[31]
Ti-24Nb-4Mo-3Zr	Ditto	87	HV/YM=3.32	2880	-	-	[31]
Ti-25Nb-25Zr	Cold rolling	70	TS-1350	~2200	-	-	[32]
Ti-37Nb-6Sn	Selective laser melting	66	UTS-891	-	1-27.5%	-	[33]
Ti-18Zr-13Nb-1Ta	900 °C homogenizing/ 1.8 ks, cold rolling, 600 °C annealing/1.8 ks, WQ	-	-	-	-	Better than Ti-18Zr-14 Nb	[34]
Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn	Spark plasma sintering, ST	62	TS-815	-	1-14%	-	[35]
Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn	500 °C aging treatment	78	TS-950	-	1-8.5%	-	[35]
Ti-20Zr-3Mo-3Sn	700 °C/ST/1.8 ks	-	-	-	1-3.5%	-	[36]
Ti-13Mo-6Sn	-	66	UTS-740; YS-650	-	1-12%	-	[37]
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	ST	42	UTS-421; YS-88	-	-	-	[38]
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	Cold rolling	46	UTS-686; YS-356	-	-	-	[38]
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	Cold rolling+aging treatment/1.2 ks	48	UTS-967; YS-920	-	2-2.0%	-	[38]
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	Cold rolling+aging treatment/6 ks	83	UTS-1192; YS-1180	-	2-1.5%	-	[38]
Ti-29Nb-2Mo-6Zr	Homogenizing+90% cold rolling deformation	76	HV/YM=3.65	2780	-	-	[39]
Ti-29Nb-2Mo-6Zr	90% cold rolling deformation+annealing +WQ	79	HV/YM=3.72	2960	-	-	[39]
Ti-35Nb-7Zr-5Ta-0.35O	350 °C aging treatment 16 h	43.5	UTS-1015; YS-966	-	1-13.7%	-	[40]

Note: YM-Young's modulus; HV-hardness; TS-tensile strength; YS-yield strength; UTS-ultimate tensile strength

入物在长期使用过程中引起的植入失败。

2 亚稳 β 钛合金的性能

2.1 生物力学性能

有文献报道, 由于在 860 °C 固溶处理后的 Ti-12Mo-5Zr 合金中 β 相体积分数较多, 其弹性模量降至 64.5 GPa 时, 其抗拉强度和屈服强度也降低, 分别为 628 和 509 MPa^[22], 植入件强度不足并在体内长期复杂应力的作用下, 易发生断裂^[27], 因此提高合金的强度也是研究的关键。生物医疗设备中正畸牙弓、矫形钉、血管内支架等呈现复杂几何形状的医疗器械均需要高且有用的超弹性效应^[36], 传统具有超弹性效应的合金为镍钛合金, 但镍元素易造成人体超敏反应, 此外, 当合金中有 ω 相存在时, β 型钛合金的弹性模量不仅显著升高, 而且其弹塑性明显降低, 以上均会导致材料植入后的生物毒性及性能不足等相关问题。为解决上述难题, 国内外研究人员进行了大量研究并对新型亚稳 β 型钛合金的生物力学性能进行了系列优化设计。

2.1.1 弹性模量

降低弹性模量的有效方式之一是通过优化设计合金组分及调控 β 稳定元素的含量, 控制合金的组织及 β 相稳定性, 从而使其具有优异的骨力学匹配度。赵立臣^[41,42]和 Liu 等^[43]采用 D 电子设计法设计合金组分并推测多种成分的相互作用及可能表现出的复杂的多相显微结构, 初步确定合金的性能-显微结构-成分之间的关系, 并成功研制出了具有较低弹性模量的 Ti-35Nb-10Zr、Ti-35Nb-8Zr-2Mo、Ti-20Nb-15Zr-10Mo 和 Ti-25Nb-2Mo-4Zr 生物医用新型亚稳 β 钛合金。控制 β 稳定元素含量的研究较多: 添加适当的中性及 β 稳定元素于 Ti-Nb、Ti-Mo、Ti-Zr 系合金中进行适当的合金优化能够有效控制相变, 进而调控合金的弹性模量, 如 Bahl 等^[6,9]

在 Ti-Nb 系合金中添加中性元素 Sn, 使得 Ti-Nb-8Sn (TNS) 合金相组织主要为低模量 β 相; 在 Ti-15Mo 合金中添加 Ta 及少量 Si, 有效抑制了 Ti-Mo 合金体系中非热 ω 相的形成, 使其具有较低弹性模量^[5]和腐蚀速率, 表现出良好性能^[5,8]; Mo、Mn 元素作为低成本、生物无毒的 β 稳定剂, 可通过降低钛合金中的 β 转变温度进而降低其弹性模量, 如在 Ti-20Zr 和 Ti-15Zr 中添加适量的 Mo, 合金由单一 β 相构成, 研制出的 Ti-Mo-Zr 合金弹性模量(80~97 GPa)低于纯钛^[4,44], 在 Ti-Zr 体系中共同引入元素 Mo 和 Mn, 其协同作用可稳定 Ti-Zr 合金中的 β 相, 制备出弹性模量(35.1~39.1 GPa)与人体骨组织基本匹配的 Ti-Zr-Mo-xMn (TZMM)合金, 在硬组织修复中具有较大应用前景^[45,46]。

另外, 适当的热处理工艺(如时效和固溶处理^[7,10,43]), 同样可通过改变合金的微观组织结构进而有效改善钛合金的弹性模量。西北有色金属研究院^[20]通过 250 °C 时效处理后的 Ti-3Zr-Mo-15Nb (TLE) 合金晶粒内部微观组织如图 1 所示为斜方马氏体 α'' 及 α 相, 一定的 α'' 相降低了合金的弹性模量, 同时存在着高密度位错, 使合金达到了中强度、低模量与高塑性的最佳匹配; Ti-12Mo-5Zr 在 860 °C 固溶处理后微观组织为细小等轴 β 晶且无 α'' 相析出^[22] (如图 2c), 其弹性模量保持 β 相的低模量并降至 64 GPa; Mohammed 等^[7,47]还研究了不同热机械处理法(包括热加工、不同温度下固溶热处理及除时效外的冷却速率)对亚稳态 β 型钛合金 Ti-20.6Nb-13.6Zr-0.5V (TNZV) 力学性能的影响, 通过热机械加工处理得到一系列具有不同空间分布及形态细长/等轴的 α 、 β 相或马氏体显微组织(见图 3), 该合金的弹性模量在 59~82 GPa 之间, 但较快冷却速度即水淬火后的合金由马氏体及残留 β 相组成, 这 2 种相的弹性模量均低于 α 相, 因此水淬火后 TNZV 合金的弹性模量最低。

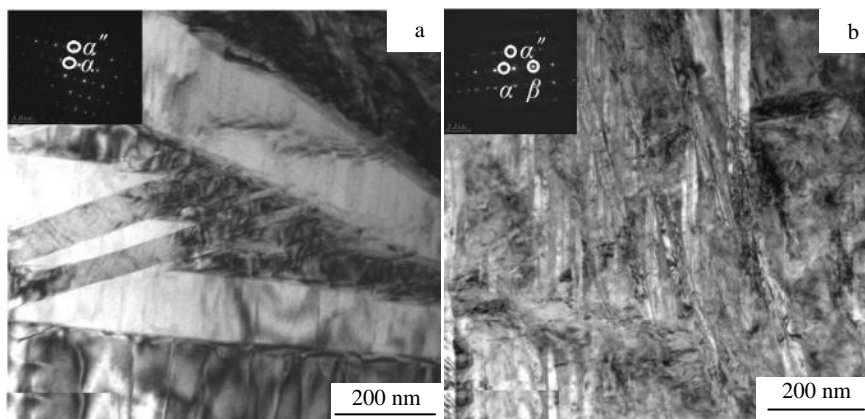


图 1 低温时效 8 h 后 Ti-3Zr-Mo-15Nb (TLE)合金的 TEM 微观组织

Fig.1 TEM microstructures of Ti-3Zr-Mo-15Nb (TLE) alloy aged at 250 °C (a) and 410 °C (b) for 8 h^[20]

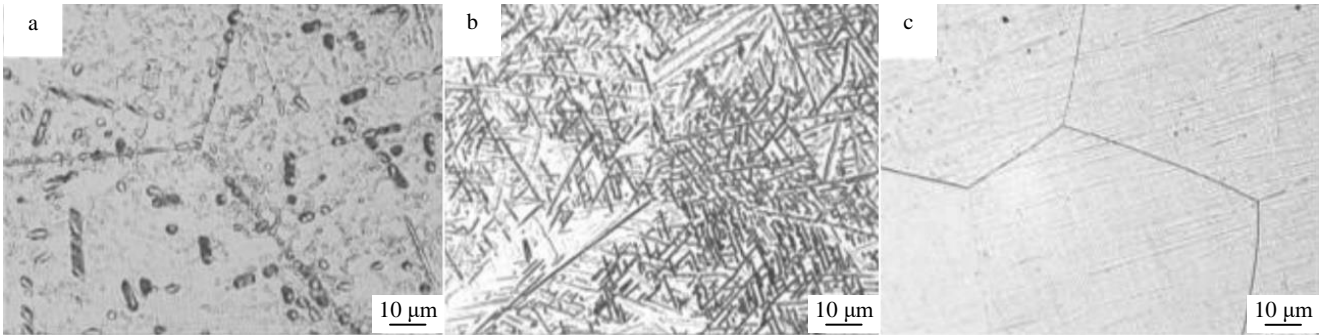


图 2 不同热处理后 Ti-12Mo-5Zr 合金的显微组织

Fig.2 Microstructures of Ti-12Mo-5Zr alloy after different heat treatments^[22]: (a) homogenized, (b) 780 °C/ST, and (c) 860 °C/ST

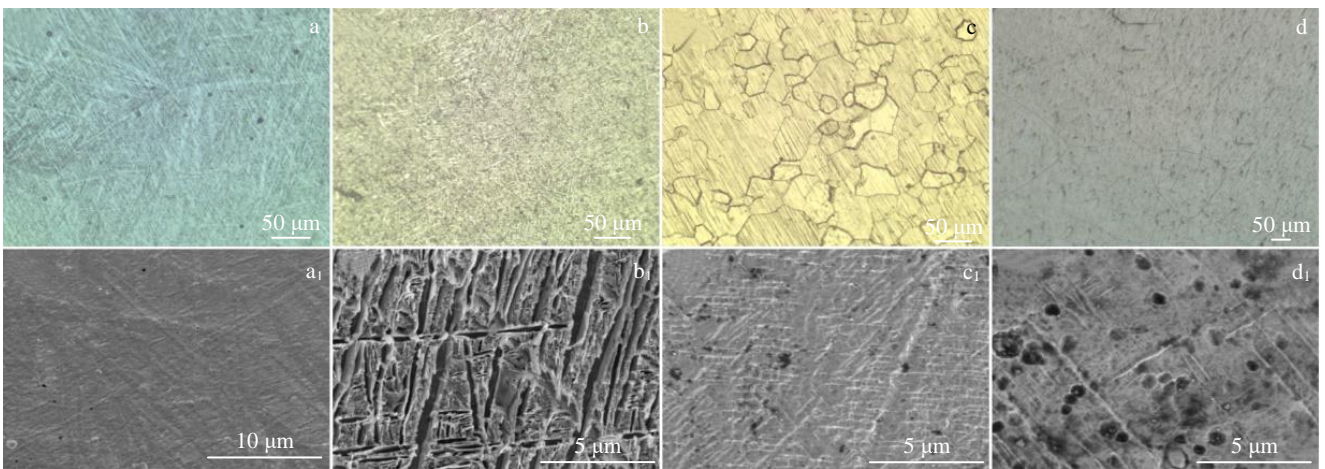


图 3 在 850 °C 变形+1123 K 固溶处理 1 h 后进行不同热处理的 Ti-20.6Nb-13.6Zr-0.5V(TNZV)合金的 OM 和 SEM 组织

Fig.3 OM (a~d) and SEM (a₁~d₁) microstructures of Ti-20.6Nb-13.6Zr-0.5V (TNZV) alloys obtained with different heat treatments after deformation at 850 °C and solution-treatment at 1123 K for 1 h: (a, a₁) as cast, (b, b₁) furnace cooling, (c, c₁) air cooling, and (d, d₁) water quenching^[7]

此外,通过改变制备合金的成型方法也可降低钛合金的弹性模量,先进的合金制备成型方法主要有等离子放电烧结粉末法 (SPS)、粉末注射成型 (PIM)、金属注射成型法 (MIM) 及选择性激光熔炼法 (SLM)。Ma 等^[35]在 1000 °C/50 MPa/10 min 条件下通过 SPS 将树枝状和单晶组织的预合金粉末转变为完全致密的 β 为主的组织,如图 4 所示,并结合适当的固溶和时效等调整显微结构的合金热处理方式,从而获得较低弹性模量(62 GPa)的 Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn (TLM)生物医用钛合金;Yilmaz 等^[28]通过 PIM 制备了 Ti-16Nb-xSn 合金,对比研究了其力学性能(见图 5),随 Sn 含量的增加,由于 β 相晶格常数的增大降低了键合强度、提高了 β 稳定性,因此合金的弹性模量降低,但 Sn 含量较多时,Sn 对 Ti-Nb 合金具有较强的固溶强化作用,固溶强化又可导致 Ti-16Nb-4Sn 合金的硬度及弹性模量较高;杨氏模量取决于孔隙率、Ti_xC 面积分数和间隙元素含量,采用 MIM

并改进不同的烧结条件等生产参数,可最大程度地减少 Ti_xC 的形成和间隙原子析出,从而降低 Ti-24Nb-4Zr-8Sn 合金的弹性模量(见表 2,约 57 GPa)^[23],该方法通常适用于要求低弹性模量方面的应用;利用精确控制的合金化粉末比例,在聚焦激光束作用下,Ti-Nb-Sn 合金可在几秒钟内熔化和凝固,使传统铸造难以制备的具有定制成分的 Ti-Nb-Sn 合金通过 SLM 直接制造出来^[33],SLM 过程中的高能量输入容易形成空洞,导致合金强度低、塑性差、孔隙率增加,能量输入不足不能全部熔化 Nb 颗粒,促进二次裂纹的扩展、降低塑性,二次加热效应会导致形成 α 相及其在晶界和基体中的析出,使合金弹性模量较高,而在中等能量输入时,Ti-37Nb-6Sn 合金中有 α'' 马氏体析出,使合金具有较低的弹性模量和较高的极限强度,其不同能量密度下的力学性能如图 6 所示,选择不同能量密度进行 SLM 处理钛合金可制备出低弹性模量的钛合金骨科植入物。

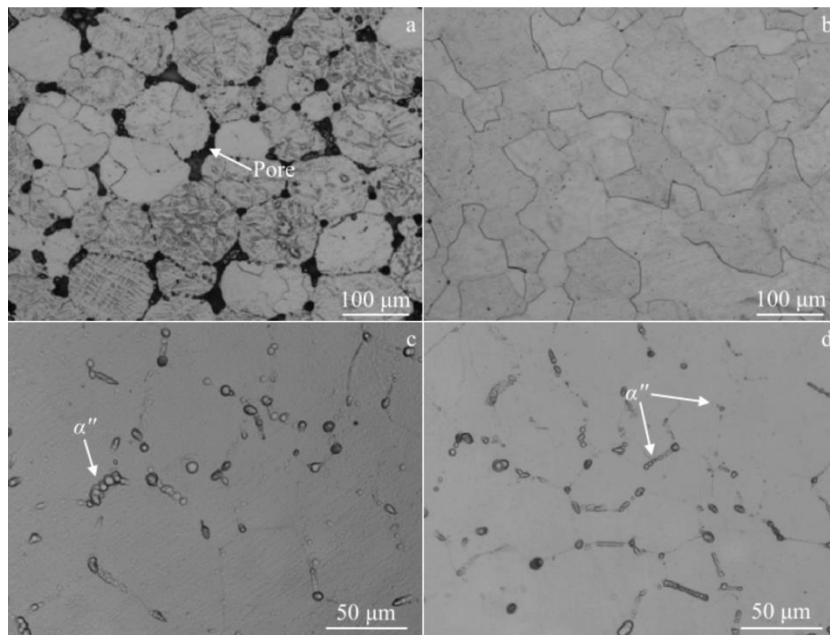


图 4 不同条件下预合金粉末的烧结显微组织

Fig.4 As-sintered microstructures of the prealloyed powders by SPS under different conditions: (a) 950 °C/50 MPa/5 min; (b) 1000 °C/50 MPa/5 min; (c) 1000 °C/50 MPa/10 min; (d) 1050 °C/50 MPa/10 min^[35]

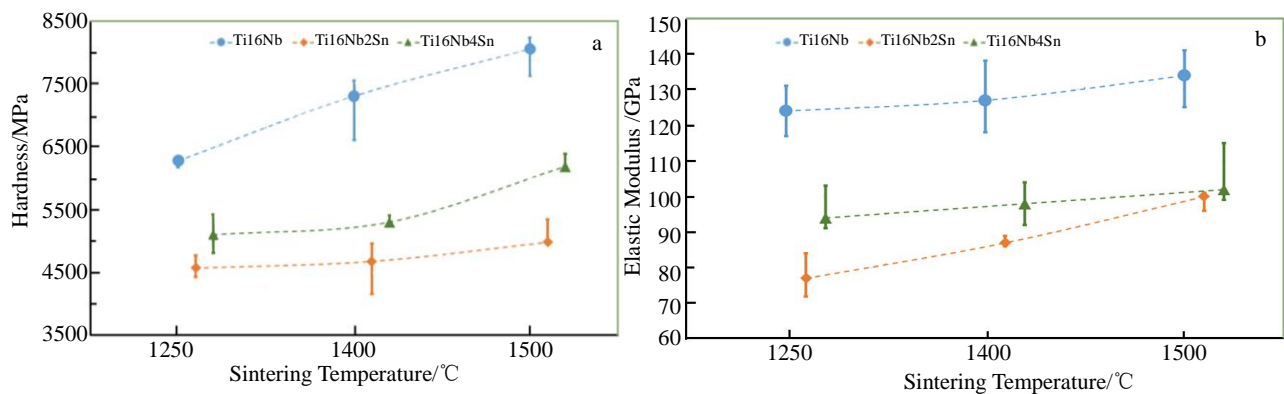


图 5 Ti-16Nb 系合金的硬度和弹性模量随烧结温度的变化曲线

Fig.5 Hardness (a) and elastic modulus (b) of the Ti-16Nb alloys as a function of sintering temperature^[28]

表 2 Ti-24Nb-4Zr-8Sn 金属注射成型合金试样的性能

Table 2 Properties of Ti-24Nb-4Zr-8Sn metal injection molding alloy samples^[23]

Specimen	Elastic modulus/GPa	Yield strength/MPa	Ultimate tensile strength/MPa	Breaking elongation/%
1400 °C sintering 4 h	53.5±6.2	636±9	656±6	9.2±3.1
1500 °C sintering 2 h	59.2±2.3	685±33	720±47	2.1±0.8
1500 °C sintering 4 h	57.1±2.8	627±19	655±3	4.2±1.2
1500 °C sintering 4 h+hot isostatic pressing	61.6±6.2	653±13	676±4	1.8±1.4

由于外科医生在脊柱植入手术中只能在狭小的空间内工作，在装载和卸载时最好使用回弹程度最小的植入棒，植入棒的杨氏模量较低时可防止对患者的应力遮挡，

但杨氏模量也应该足够高，以抑制外科医生的回弹，因此学者们提出“可变弹性模量植入材料”的概念，使用具有不同弹性模量的植入棒更加可取。通过引入形变诱

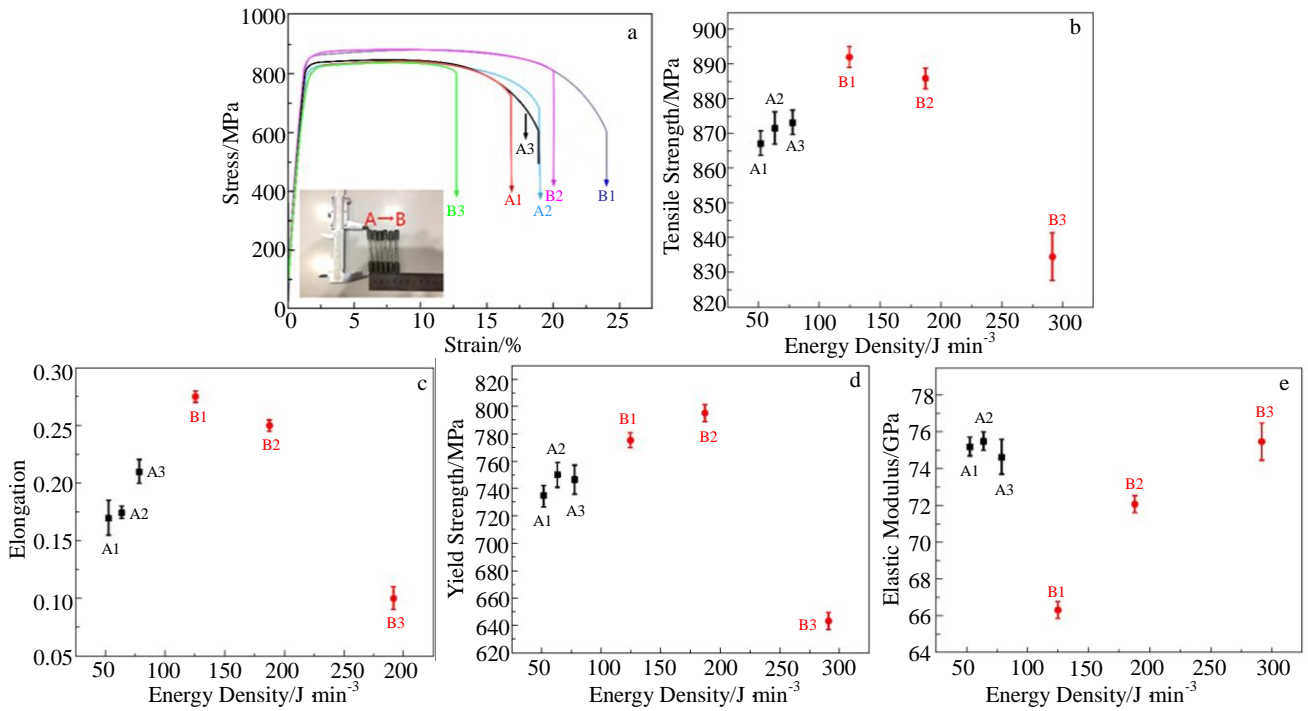


图 6 不同能量密度下经 SLM 处理后 Ti-37Nb-6Sn 试样的应力-应变曲线及作为能量密度的函数的平均抗拉强度、伸长率、屈服强度和弹性模量

Fig.6 Stress-strain curves of Ti-37Nb-6Sn samples processed by SLM at different energy densities (a); average tensile strength (b), elongation (c), yield strength (d), and elastic modulus (e) as a function of the energy density^[33]

导 ω 相变，对合金进行不同的固溶、水淬及时效等不同的热处理，实现不同的相转变，可制备出刚性、硬度及弹性模量可调的植入物材料^[24,48-50]。前人报道了对具有形变诱导非热 ω 相变的 β 型钛合金 Ti-12Cr 进行冷轧变形、固溶处理，冷轧变形部分由于引入了硬脆的 ω 相，其杨氏模量增加（85 GPa），经过固溶处理后未变形部分显微组织为等轴 β 晶，其杨氏模量较低（68 GPa），见图 7，制备出了杨氏模量可调的金属植入棒阀杆^[48]，

而 Thomas 等^[49]通过激光沉积法制备了梯度 Ti-xCr 合金并进行不同的固溶热处理，其硬度随 Cr 含量的变化如图 8 所示，Cr 含量较低时快速冷却促进了无扩散的非热 ω 相形成，硬度最高（硬度增加即为弹性模量增加），中等 Cr 含量时合金成分主要为 β -Ti (Cr) 相，硬度降低，而高 Cr 含量时，合金组织由 3 种相相互作用，导致硬度升高；Lopes 等^[24]通过对亚稳 β 型 Ti-32Nb-2Sn 的股骨柄远端进行固溶、水淬和时效处理，以促进提供低弹性

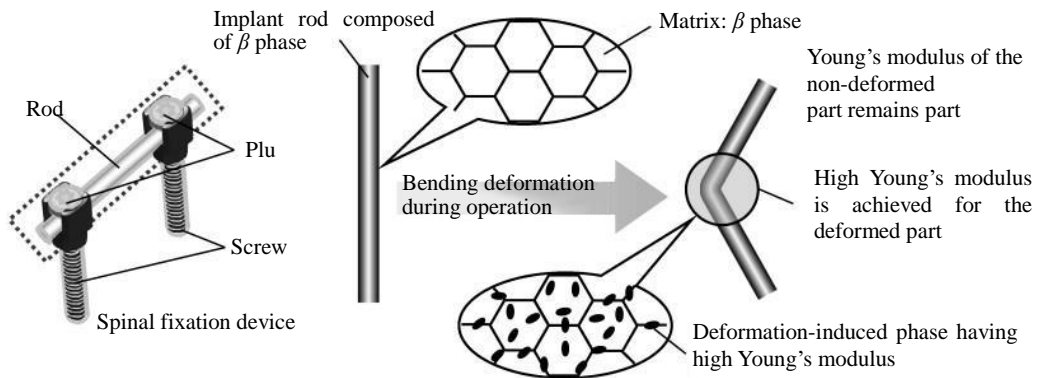


图 7 植入棒杨氏模量自调整概念

Fig.7 Self adjusting concept of Young's modulus of implant bar^[48]

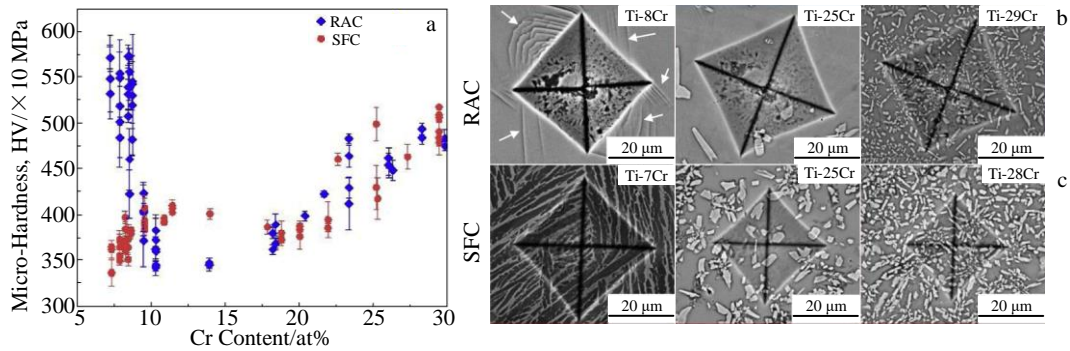


图 8 快速风冷(RAC)和缓慢炉冷(SFC)合金的显微硬度随 Cr 含量的变化曲线及 RAC 和 SFC 合金不同成分显微硬度压痕的 BSE 照片
 Fig.8 Change curves of the microhardness of rapid air cooling (RAC) and slow furnace cooling (SFC) alloys with Cr content (a); BSE images of microhardness indentation of RAC (b) and SFC (c) alloys with different compositions^[49]

模量的正交马氏体的反向相变，而近端进行接近 400 °C 的时效热处理，以提高机械强度和弹性模量，构建了具有分级弹性模量的股骨髓关节植入体（见图 9）。

总而言之，合金的弹性模量受合金微观相组织结构特征的强烈影响，而其微观组织结构很大程度上取决于合金成分、热处理条件及加工方法。

2.1.2 强度与弹塑性

(1) 强度

在熔炼原料中增添适量的金红石型 TiO₂ 是提高钛合金强度的有效方法之一。例如通过控制熔炼原料中金红石(TiO₂)的添加量可以控制 Ti-32.5Nb-6.8Zr-2.7Sn (TNZS) 合金中的 O 含量，以 Ti-32.5Nb-6.8Zr-2.7Sn 为基本成分，对 O 质量分数分别为 0%、0.3% 和 0.6% 的 3 种合金进行了对比研究，该方法增加了钛合金中 O 元素的含量，O 作为 α 稳定剂在时效过程中不仅能有效地抑制 ω 相的析出，而且能延缓 α 相的形成和分解，α 相

析出的最大体积分数随 O 含量的增加而增大，由于 β 基体中 ω 相及 α 相的沉淀强化（时效强化）作用，合金的屈服强度及抗拉强度提高^[9,51-53]；Al 也通常作为 α 稳定剂添加到钛合金中，可在不影响延伸率及韧性情况下增强钛合金的强度，如 Ti-6Al-7Nb 在延伸率 10% 时仍具有较高强度(900 MPa)^[54]。此外，钛合金的强化还可通过不同的热机械处理(如冷轧、时效)促进 ω 相形核及应变硬化来提高合金强度^[9]，如 Sun 等^[55,56]对 Ti-12Mo 合金进行了低温-短时效热处理研究，通过促进 ω 相形核及抑制其后生长来保持初始 β 基体的稳定性，使得合金在屈服强度(730 MPa)显著提高的同时拉伸塑性保持不变(ε = 0.4)；对新型 Ti-25Nb-25Zr 合金冷轧处理^[32](见图 10)后由于大量晶格缺陷的积累而产生应变硬化，导致平均硬度、屈服强度和极限抗拉强度升高，400 °C 退火后 α 相析出，保留了变形组织，强度进一步升高，而高温退火后，α 相数量减少，晶粒尺寸增大，再结晶组织逐渐

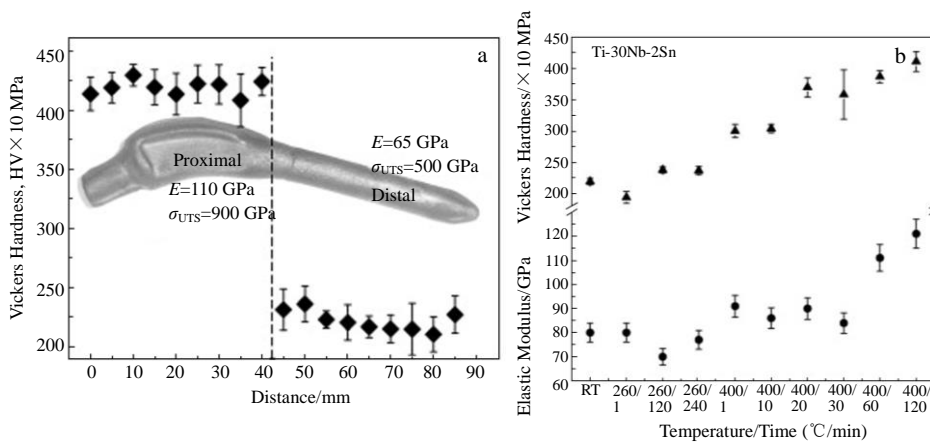


图 9 具有分级机械行为和维氏硬度曲线的股骨柄植入体及 Ti-30Nb-2Sn 试样的维氏硬度及弹性模量随时间、时效温度的变化规律
 Fig.9 Femoral stem with graded mechanical behavior and Vickers hardness profile (a); evolution of the Vickers hardness and elastic modulus as a function of time and aging temperature for the Ti-30Nb-2Sn sample (b)^[24]

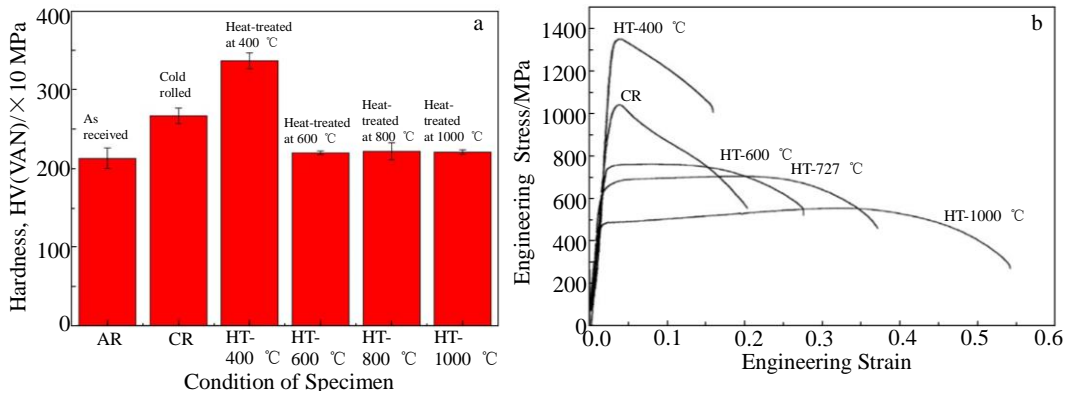


图 10 Ti-25Nb-25Zr 原始试样(AR)、冷轧试样(CR)和退火试样的硬度值及冷轧和退火 Ti-Nb-Zr 试样的典型工程应力-工程应变曲线
Fig.10 Hardness values of as-received (AR), cold rolled (CR) and annealed Ti-25Nb-25Zr specimens (a) and representative engineering stress-engineering strain curves of cold rolled and annealed Ti-Nb-Zr specimens (b)^[32]

细化，强度反而下降，塑性变好。

(2) 弹塑性

通过优化合金成分及热处理工艺来抑制 ω 相形成可显著提高钛合金的超弹性。Ijaz 等^[26]和 Gao 等^[36]在 Ti-20Zr-3Mo 及 Ti-23Hf-3Mo 合金中添加 Sn 元素抑制了合金中 ω 相的形成，得到了新型四元超弹性 Ti-20Zr-3Mo-3Sn 及 Ti-23Hf-3Mo-4Sn 合金；此外，对亚稳 β 型 Ti-35Nb-2Ta-3Zr 合金在 650 °C 下退火处理 10 min，抑制了 ω 相形成^[29]，实现了低弹性模量(55 GPa)及超弹性(47.94 %)的结合。

(3) 高强度/模量比

通常用屈服强度/杨氏模量或硬度/杨氏模量的比值来评估植入用金属生物材料的机械性能^[31]，比值越高则性能越好。对于骨科植入物，合金的组织及相稳定性取决于合金元素的添加量，如在 Ti-Nb、Ti-Mo 合金中添加适量的 Sn、Zr、Nb 元素^[6,9,10,37]，可使合金表现出较高的硬度/杨氏模量比；对亚稳 β 钛合金采用热处理^[5,31]

也可以达到这一要求，Nunes 等^[31,39]对新型 Ti-29Nb-2Mo-6Zr 合金进行冷变形 90%后进行固溶及退火处理实现高的硬度/杨氏模量比(见图 11 及表 3)。

2.2 生物耐腐蚀性

当医用金属植入人体后，与人体环境中各类体液及多种离子长期接触，表面产生化学腐蚀并不断释放金属离子，刺激周围组织产生不良反应，甚至导致植入手术失败，因此植入材料具有良好的耐蚀性至关重要。相较于其他植入金属，钛及钛合金表面易形成致密的氧化膜，因此具有较好的稳定性及耐腐蚀性^[57]。钛合金的腐蚀行为取决于合金成分、加工过程及热处理条件等^[7,45]。

在 Ti-Mo 及 Ti-Nb 系合金中添加中性元素及 β 稳定元素优化合金组成成分随后进行适当的热机械加工与热处理可调控合金的微观相组织结构进而改善其耐腐蚀性。Sung 等^[58]添加 3%~15%(质量分数)的 β 稳定元素在二元 Ti-Mo 合金中，研究了其在经均质化处理后的的腐蚀性能，随着 Mo 含量的增加，合金中的马氏体相不断

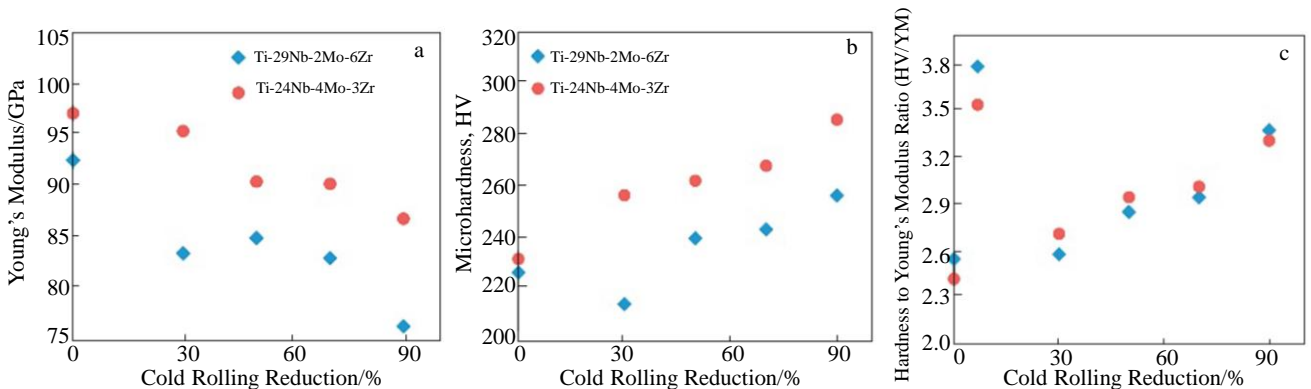


图 11 冷轧对经 1000 °C/24 h 均质化及水淬处理的 Ti-29Nb-2Mo-6Zr 及 Ti-24Nb-4Mo-3Zr 合金的影响

Fig.11 Influence of cold rolling on Ti-29Nb-2Mo-6Zr and Ti-24Nb-4Mo-3Zr alloys homogenized at 1000 °C/24 h and water quenched: (a) Young's modulus, (b) hardness, and (c) hardness to Young's modulus ratio^[31]

表 3 Ti-29Nb-2Mo-6Zr 合金经不同处理工艺后的维氏硬度、杨氏模量及硬度与杨氏模量(HV/YM)的比值

Table 3 Vickers microhardness, Young's modulus and HV/YM ratio of Ti-29Nb-2Mo-6Zr after different treatments^[39]

Reduct.	Homogenized and cold rolled			Annealed and water quenched after cold rolling		
	Microhardness, HV	YM/GPa	HV to YM ratio	Microhardness, HV	YM/GPa	HV to YM ratio
Homogenized	228.39±5.58	92.55±3.13	2.47	-	-	-
Cold rolled-30%	230.92±4.83	83.46±3.39	2.77	259.63±2.73	89.77±1.66	2.90
Cold rolled-50%	239.98±5.32	84.97±2.85	2.82	269.58±4.55	90.85±0.86	2.92
Cold rolled-70%	243.37±3.85	83.01±3.32	2.93	274.57±2.94	87.64±2.15	3.12
Cold rolled-90%	278.37±3.71	76.36±2.25	3.65	296.66±3.22	79.32±0.55	3.72
Ti-6Al-4V	337±16.0	140±3.70	2.40	-	-	-

Note: Young's modulus-YM; Hardness-HV

形成并有效抑制晶粒长大,进而提高了 Ti-Mo 合金的耐蚀性; Qiu 等^[59]初次表明 Ti-12V-9Sn 形状记忆合金中 V 元素降低了钛钝化膜的耐蚀性,而 Sn 元素提高了其耐蚀性。Biesiekierski 等^[60]在 Ti-20Nb 合金中添加少量 Ru 元素,首次表明 Ru 在亚稳 β 钛合金中也起到 β 稳定作用,可同时抑制 ω 相沉淀及元素偏析,添加微量 Ru (0.5%, 原子分数) 显著提高了 Ti-20Nb-Ru 合金的耐蚀性(电化学性能参数见表 4); Mn 元素也具有 β 稳定能力,在 Ti-Zr-Mo-xMn (TZMM) 合金中加入不同含量的 Mn,可有效减少 α'' 相数量,降低改性 Fusayama 唾液中微电偶腐蚀的敏感性,提高合金的耐蚀性能^[45]。

对比研究不同微观结构对腐蚀行为的强烈影响,评价 Ti-13Mo-7Zr-3Fe(TMZF, 初始 $\alpha+\beta$ 组织)、热处理后的 TMZF(亚稳 β 组织)及 Ti-35Nb-7Zr-5Ta(TiOsteum, 单相 β 亚稳组织)的腐蚀行为,发现 TMZF(初始 $\alpha+\beta$ 组织)中 α 与 β 相间易发生电偶耦合效应,加速合金腐蚀,而单相 β 相 TMZF(亚稳 β)及 TiOsteum 本质上为均匀的固溶体,表现出优异的耐蚀性^[61]; 然而 Lopes 等^[16]在研究 Ti-Nb-(0, 1, 3, 5)Fe 合金时发现其腐蚀行为与微观组织结构变化并无关系,如表 5 所示, Ti-30Nb-1Fe(β +少量 ω

相)合金反而表现出最优腐蚀电位(E_{corr})及低腐蚀电流密度(I_{corr}),比 Ti-30Nb (β +较多 ω 相)及高 Fe (β +极少 ω 相)含量合金具有更优异的耐腐蚀性能。

Bahl 等^[9]同样研究了 Ti-32Nb-(2, 4) Sn(TNS-2/4)合金经过不同热处理后具有不同相组织的耐腐蚀性能(图 12 及表 6),经固溶处理和淬火(STQ)后的单一 β 相 TNS 合金的耐蚀性优于时效组(500 °C 时效, A500, $\alpha+\beta$ 相),Sn 起到 β 稳定作用, TNS 合金耐蚀性随 Sn 含量增加而提高。Mohammed 等^[7,47]通过热机械加工(TMP)制备亚稳 β -Ti-20.6Nb-13.6Zr-0.5V(TNZV)合金并在不同温度下进行固溶、时效热处理及采用不同的冷却方法,发现 TNZV 合金在人体环境中具有优异的力学性能及耐腐蚀性能,热处理后空冷试样晶粒更细小,硬度最高,其耐蚀性能最好。

2.3 生物相容性与抗菌性

2.3.1 生物相容性

用作植入材料的 β -Ti 合金除优异的生物力学性能及耐腐蚀性能,还需具备良好的生物相容性。生物相容性是指生物医用材料在植入人体后不会产生有害反应(细胞毒性、炎症如种植体周围炎和种植体周围黏膜炎、过

表 4 添加不同含量 Ru 元素 Ti-20Nb 合金的电化学性能

Table 4 Electrochemical properties of Ti-20Nb alloy with different contents of Ru^[60]

Alloy	Corrosion potential, E_{corr}/V	Corrosion current density, $I_{corr}/\mu A cm^{-2}$	Corrosion rate, CR/mm a ⁻¹
Ti-6Al-4V	-0.32±0.05	0.04±0.02	0.4±0.2
CP-Ti	-0.33±0.03	0.04±0.02	0.4±0.2
Ti-20Nb	-0.4±0.2	0.04±0.02	0.3±0.2
Ti-20Nb-0.5Ru	-0.15±0.03	0.04±0.01	0.25±0.07
Ti-20Nb-1.0Ru	-0.17±0.03	0.04±0.03	0.3±0.2
Ti-20Nb-1.5Ru	-0.13±0.06	0.036±0.004	0.27±0.03

表 5 Ti-30Nb-Fe 合金水淬火(WQ)后的电化学参数

Table 5 Electrochemical parameters of Ti-30Nb-Fe after water-quenching (WQ)^[25]

Alloy	Corrosion potential, E_{corr}/mV	Corrosion current density, $I_{corr}/\mu A cm^{-2}$
Ti-30Nb	-219	1.16
Ti-30Nb-1Fe	-216	0.45
Ti-30Nb-3Fe	-247	0.26
Ti-30Nb-5Fe	-284	0.87

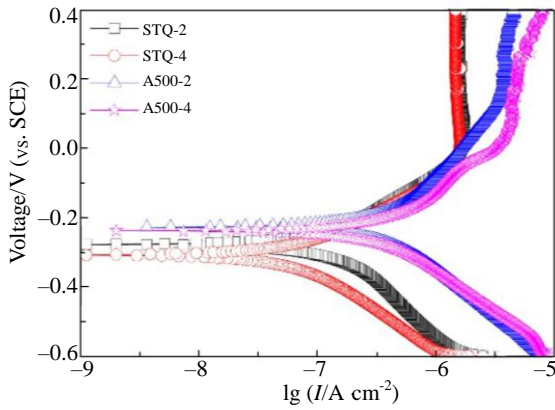


图 12 STQ 和 A500 样品的塔菲尔曲线

Fig.12 Tafel plots of STQ and A500 (STQ-2/4: solution treatment and quenching TNS2/4; A500-2/4: aging at 500 °C)^[9]

表 6 从塔菲尔曲线测量的电化学参数

Table 6 Electrochemical parameters measured from Tafel plots^[9]

Parameter	STQ-2	STQ-4	A773-2	A773-4
Corrosion current density, $I_{corr}/\times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$	1.1 \pm 0.6	0.7 \pm 0.1	3.5 \pm 0.5	2.7 \pm 1.2
Corrosion potential, $E_{corr}/\text{V (vs. SCE)}$	-0.31 \pm 0.03	-0.30 \pm 0.02	0.23 \pm 0.04	0.23 \pm 0.03

敏)^[27,62,63]。Mariana 等^[46]将生物无毒的 Mo 和 Mn 元素作为 β 稳定剂加入到 Ti-Mo-Mn 系合金中，接着进行均质化处理，使材料再结晶形成显微组织保持只有等轴 β 晶的亚稳 β 型 Ti-10Mo-5Mn、Ti-15Mo-2.5Mn 及 Ti-15Mo-5Mn 合金，并对合金进行间接细胞毒性试验，结果如图 13 所示，发现该系列合金对成纤维细胞无抑制作用，活细胞数与阴性对照组（无细胞毒性）相近，高于阳性对照组（细胞毒性：苯酚溶液），在短期内无细胞毒性。矫形装置植入时会接触到人骨髓间充质干细胞（hMSCs），hMSCs 是能分化为成骨细胞的多功能干细胞，Bahl 等^[9]在经过不同温度的固溶与时效热处理后的 Ti-32Nb-(2%, 4%)Sn 合金上培养 hMSCs，结果如图 14 所示，发现该 2 种合金都促进 hMSCs 的黏附和增殖，并有利于成骨分化，均与纯钛具有同等的细胞相容性^[31]。

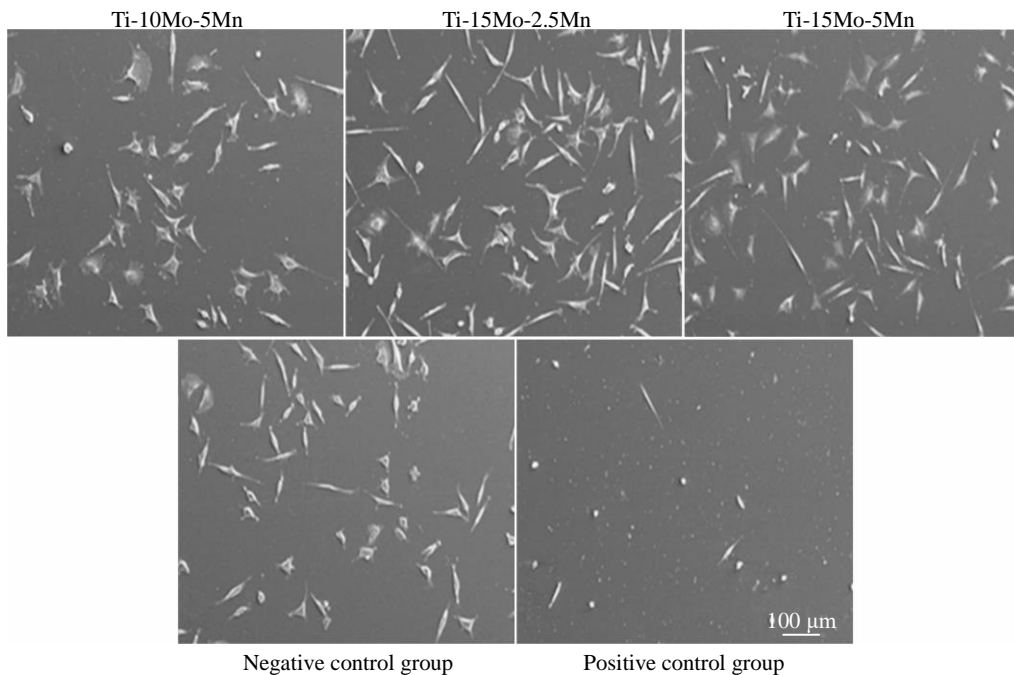


图 13 L929 细胞接种 48 h 后的 SEM 形貌

Fig.13 SEM images of the indirect cytotoxicity test in L929 cells cultured for 48 h^[46]

2.3.2 抗菌性

种植体周围的细菌黏附会引发周围组织的相关炎症，因此提高钛合金种植体及其表面的长效抗菌性能至

关重要。提高亚稳 β 钛合金抗菌率主要有 3 种方式：在 β 钛合金中添加适量具有抗菌特性的合金元素、制备抗菌涂层以及对钛合金进行表面功能化改性。Bolzoni 等^[64]

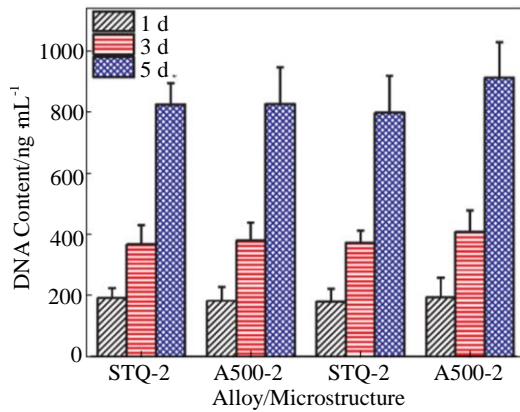


图 14 hMSCs 在 4 组试样表面培养 1、3 和 5 d 后的 DNA 含量
Fig.14 DNA content of hMSCs on the specimens at 1, 3 and 5 days after seeding cells^[9]

采用粉末冶金法添加 Cu 和 Mn 元等具有抗菌特性的合金素后成功制备出具有抗菌活性的新型 β 共析含钛合金, 当 Cu:Mn 合金化加入量为 1:1 时, 2 种元素加入越多, 抗菌性能越好; Zhang 等^[65]采用机械合金化及放电等离子烧结相结合的方法制备出 Ti-5Mo-5Ag 合金, 研究表明该合金比纯钛具有更好的耐蚀性和优异的抗菌活性(对金黄色葡萄球菌的抗菌率达约 95%), 具有较大临床应用前景; Alicja 等^[66]采用等离子体电解氧化法对无钒 Ti-15Mo 合金表面改性, 形成了含有生物活性物质的氧化物-聚合物涂层, 研究证实负载一定浓度多西环素的涂层可有效抑制细菌生长且具有良好的细胞相容性并可降低(牙科种植)术后感染的风险。

3 结束语

本文介绍了近 10 年亚稳 β 型钛合金在生物医用领域中的研究进展, 重点总结了成功应用于该领域的亚稳 β 型钛合金的合金设计及热处理方式。亚稳 β 钛合金的成分及加工过程对其微观结构的生成具有重要影响, 加工过程中所涉及的原材料种类与纯度、热处理及热机械处理方式可影响基体中 β 相的稳定性, 并可进而决定亚稳 β 型钛合金的生物力学性能、生物腐蚀性及生物相容性与抗菌性。

钛合金植入体与骨组织界面模量匹配是提高其远期成功的关键。通过在钛合金中添加 Mo、Zr 等 β 稳定元素可有效控制合金中的组织及相的稳定性, 可从合金元素组成成分及微观结构两方面共同降低亚稳 β 型钛合金的弹性模量。目前钛合金的热处理方式主要包括固溶及时效处理, 对合金热处理后可得到不同空间分布与形态的相组织, 通过细晶强化、时效强化等不同的强化机制在降低合金弹性模量的同时保持较高强度, 从而增加植

入体的使用寿命。钛合金的生物腐蚀性同样取决于合金成分、加工方式及热处理条件, 添加不同种类与含量的 β 稳定元素及中性元素, 进行固溶时效等热处理后可促进合金中单一 β 相形成、有效抑制 ω 相形成及细化晶粒, 减小电偶耦合效应, 从而提高合金的耐腐蚀性。通过在 β 型钛合金中添加 Cu、Ag 等生物相容性好且具有抗菌特性的合金元素, 对亚稳 β 型钛合金本体材料优化设计, 制备涂层及对其表面进行功能化改性处理可大幅提升其生物相容性及抗菌性能, 进而使其能更好地应用于生物医学领域。

虽然亚稳 β 型钛合金由于其较低的弹性模量、较好的耐腐蚀性及生物相容性已发展成为生物医用领域的优异材料, 但目前研究存在合金组成元素繁多、加工及热处理工艺复杂繁琐、表面改性方法具有一定的局限性(如结合力不强、膜层质量差)等问题, 并不利于其实际广泛应用。此外, 人体环境复杂, 造成植入体断裂、材料被腐蚀、释放有毒物质乃至失效的原因较多, 因此, 克服现有研究不足、探索设计性能兼顾的合金及加工热处理方式并结合医学研究单位进行体内临床试验研究将是未来的发展趋势。

参考文献 References

- [1] Liao Zan(廖赞), Miu Weidong(缪卫东), Ma Jiali(马嘉丽). *Advanced Materials Industry*(新材料产业)[J], 2017(3): 19
- [2] Guo Zhijun(郭志君). *Promoting Bioactivity and Functionalization of Ti Implants Through Fabricating Hierarchical Micro/Nanoscaled Coating*(钛表面功能化微/纳多级结构的构建及其生物学性能研究)[D]. Chengdu: Sichuan University, 2019
- [3] Xie Hui(谢辉), Zhang Yuqin(张玉勤), Meng Zengdong(孟增东) et al. *Orthopaedic Biomechanics Materials and Clinical Study*(生物骨科材料与临床研究)[J], 2013, 10(6): 29
- [4] Kuroda P A B, Buzalaf M A R, Grandini C R. *Materials Science & Engineering C*[J], 2016, 67: 511
- [5] Gabriel S B, Panaino J V P, Santos I D et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 536: S208
- [6] Hsu H C, Wu S C, Hsu S K et al. *Materials Science and Engineering A* [J], 2013, 568: 1
- [7] Mohammed M T, Khan Z A, Manivasagam G et al. *International Journal of Nanomedicine*[J], 2015, 10(1): 223
- [8] Sandu A V, Baltatu M S, Nabialek M et al. *Materials*[J], 2019, 12(18): 2973
- [9] Bahl S, Das S, Suwas S et al. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2018, 78: 124
- [10] Nnamchi P S, Obayi C S, Todd I et al. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2016, 60: 68

- [11] Chen J, Ma F C, Liu P *et al. Vacuum*[J], 2017, 146: 164
- [12] Cheng Jun(程 军), Niu Jinlong(牛金龙), Yu Zhentao(于振涛) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2015, 44(18): 14
- [13] Mohammed M T, Khan Z A, Siddiquee A N. *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*[J], 2014, 8(8): 822
- [14] Li Y H, Yang C, Zhao H D *et al. Materials*[J], 2014, 7(3): 1709
- [15] Bahl S, Suwas S, Chatterjee K. *International Materials Reviews* [J], 2020, 66(2): 114
- [16] Prakash K R, Devaraj A. *Metals*[J], 2018, 8(7): 506
- [17] Javaid I Q, Henry J. *Advanced Engineering Materials*[J], 2005, 7(11): 993
- [18] Nihal Y, Kubilay A. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(6): 15 360
- [19] Sarabjeet S S, Harpreet S, Mohamed A G. *Materials Science and Engineering C*[J], 2021, 121: 111 661
- [20] Ma Xiqun(麻西群), Yu Zhentao(于振涛), Niu Jinlong(牛金龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2010, 39(11): 1956
- [21] Correa D R N, Kuroda P A B, Grandini C R *et al. Materials Letters*[J], 2016, 179: 118
- [22] Zhao C L, Zhang X N, Cao P. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2011, 509(32): 8235
- [23] Kafkas F, Ebel T. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 617: 359
- [24] Lopes E S N, Contieri R J, Button S T *et al. Materials & Design* [J], 2015, 69: 30
- [25] Lopes É S N, Salvador C A F, Andrade D R *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2016, 47(6): 3213
- [26] Ijaz M F, Laillé D, Héraud L *et al. Materials Letters*[J], 2016, 177: 39
- [27] Tian Tian(田 恬). *Phase Transformation And Mechanical Behavior Of Ti-Nb-Based Metastable B-Type Titanium Alloys With Ultralow Modulus*(超低弹性模量 Ti-Nb 基亚稳 β 钛合金的相变和力学行为)[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017
- [28] Yilmaz E, Gökçe A, Findik F *et al. Vacuum*[J], 2017, 142: 164
- [29] Chen J, Ma F C, Liu P *et al. Vacuum*[J], 2017, 146: 164
- [30] Bahl S, Krishnamurthy A S, Suwas S *et al. Materials and Design* [J], 2017, 126: 226
- [31] Nunes A R V, Borborema S, Araújo L S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 743: 141
- [32] Vajpai S K, Sharma B, Ota M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 736: 323
- [33] Chen W, Chen C, Zi X H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 726: 240
- [34] Ijaz M F, Zhukova Y, Konopatsky A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 748: 51
- [35] Ma X Q, Niu H Z, Su Y J *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(10): 3095
- [36] Gao J J, Thibon I, Laillé D *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 762: 138 075
- [37] De Mello M G, Salvador C A F, Fanton L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 764: 138 190
- [38] Plaine A H, da Silva M R, Bolfarini C. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 800: 35
- [39] Nunes A R V, Borborema S, Araújo L S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 820: 153 078
- [40] Vishnu J, Sankar M, Rack H J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 779: 139 127
- [41] Zhao Lichen(赵立臣), Cui Chunxiang(崔春翔), Liu Shuangjin(刘双进) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(1): 108
- [42] Zhao Lichen(赵立臣). *Design and Research on Properties of New Type Metastable B Titanium Alloys with Low Elastic Moduli for Biomedical Applications*(生物医用新型低弹性模量亚稳 β 钛合金的设计及性能研究)[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Technology, 2006
- [43] Liu S J, Cai F F, Cui C X *et al. Advanced Materials Research*[J], 2011, 311: 1667
- [44] Correa D R N, Kuroda P A B, Lourenço M L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 749: 163
- [45] Liu H, Yang J J, Zhao X Y *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 161: 108 195
- [46] Mariana L L, Giovana C C, Karolyne S J S *et al. Scientific Reports*[J], 2020, 10(1): 6298
- [47] Mohammed M T, Khan Z A. *Materials Today: Proceedings*[J], 2017, 4(9): 10 432
- [48] Nakai M, Niinomi M, Zhao X *et al. Materials Letters*[J], 2011, 65(4): 688
- [49] Thomas J, Mogonye J E, Mantri S A *et al. Additive Manufacturing*[J], 2020, 33: 101 132
- [50] Zhao X F, Niinomi M, Nakai M *et al. Acta Biomater*[J], 2012, 8: 2392
- [51] Ge Peng(葛 鹏). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2005, 24(3): 40
- [52] Lan C B, Chen F, Chen H J *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2018, 34(11): 2100
- [53] Wei Q Q, Wang L Q, Fu Y F *et al. Materials and Design*[J], 2011, 32: 2934
- [54] Koizumi H, Takeuchi Y, Imai H *et al. Journal of Prosthodontic*

- Research*[J], 2019, 5(63): 266
- [55] Sun F, Zhang J Y, Marteleur M *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(17): 6406
- [56] Sun F, Zhang J Y, Vermaut P *et al. Materials Research Letters*[J], 2017, 5(8): 547
- [57] Kolli R P, Devaraj A. *Metals*[J], 2018, 8(7): 506
- [58] Sung B S, Park T E, Yun Y H. *Advances in Materials Science and Engineering*[J], 2015 (1-7): 872 830
- [59] Qiu K J, Wang B L, Zhou F Y *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2012, 21(12): 2695
- [60] Biesiekierski A, Ping D H, Yamabe M Y *et al. Materials & Design*[J], 2014, 59: 303
- [61] Atapour M, Pilchak A L, Frankel G S *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2011, 31(5): 885
- [62] Shao S Y, Chen J X, Tang H Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2020, 515: 1
- [63] Sotniczuk A, Kuczyńska-Zemła D, Kwaśniak P *et al. Electrochimica Acta*[J], 2019, 312: 369
- [64] Bolzoni L, Alqattan M, Yang F *et al. Materials Letters*[J], 2020, 278: 128 445
- [65] Zhang Y W, Chu K J, He S *et al. Materials Science & Engineering C*[J], 2020, 106: 110 165
- [66] Alicja K K, Agnieszka N, Joanna P *et al. Bioactive Materials*[J], 2020, 5(3): 553

Research Progress on Metastable β -Titanium Alloys for Biomedical Applications

Sun Chunchun¹, Guo Zhijun¹, Zhang Jinyong¹, Li Yunfeng², Cai Bianyun³, Shen Baolong^{1,4}

(1. School of Materials and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(2. West China Hospital of Stomatology, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

(3. School of Medical Technology and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471000, China)

(4. School of Materials, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: Titanium and its alloys have been widely used in biomedical field due to their excellent biocompatibility, low elastic modulus, good comprehensive mechanical properties and corrosion resistance. It is one of the most promising medical metal materials than stainless steel and cobalt chromium alloys. From the perspective of biomechanical properties, biological corrosion resistance, biocompatibility and antibacterial properties, the development status of metastable β -titanium alloys and its research process were summarized. Especially, the research status of improving the mechanical properties of β -titanium alloys by altering the alloy elements, changing heat treatment process and alloy forming methods were well focused on.

Key words: biomedical application; metastable β -titanium alloy; elastic modulus; strength; corrosion resistance

Corresponding author: Guo Zhijun, Ph. D., Associate Professor, School of Materials and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, E-mail: zj.guo@cumt.edu.cn