

表面多孔 NiTi-羟基磷灰石/NiTi 生物复合材料的制备与性能

栗智^{1,2}, 张磊^{1,2}, 张玉勤^{*1,2,3}, 蒋业华^{1,2}, 周荣^{1,2}

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 金属先进凝固成形及装备技术国家地方联合工程实验室, 昆明 650093; 3. 云南省钛材应用产品工程技术研究中心, 昆明 650093)

摘要: 利用放电等离子烧结技术制备了表面多孔 NiTi-羟基磷灰石(HA)/NiTi 生物复合材料, 研究了烧结温度对复合材料宏观形貌、微观结构、表面孔隙特征、力学性能及体外生物活性的影响。结果表明:随着烧结温度从 800℃ 提高到 950℃, NiTi-HA/NiTi 复合材料由复杂的 Ti、Ni、Ti₂Ni、Ni₃Ti、HA 混合相逐渐转变为单一的 NiTi+HA 相, 内外层界面形成稳定的冶金结合且表面孔隙率与平均孔径呈缓慢减小趋势; 同时抗压强度显著提高而弹性模量变化不明显。与传统 NiTi、多孔 NiTi 及多孔 NiTi-HA 材料相比, 950℃ 温度下制备的 NiTi-HA/NiTi 复合材料不仅具有良好的界面结合和表面孔隙特征(孔隙率 45.6%、平均孔径 393 μm)、较高的抗压强度(1 301 MPa)、较低的弹性模量(10.2 GPa)以及优异的超弹性行为(超弹性恢复应变>4%)的最佳匹配, 而且还具有良好的体外生物活性。

关键词: NiTi 生物复合材料; 放电等离子烧结; 显微组织; 力学性能; 体外生物活性

中图分类号: TB333.44 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2017)07-1540-07

Fabrication and properties of surface porous NiTi-Hydroxyapatite/NiTi biocomposites

LI Zhi^{1,2}, ZHANG Lei^{1,2}, ZHANG Yuqin^{*1,2,3}, JIANG Yehua^{1,2}, ZHOU Rong^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. National-local Joint Engineering Laboratory of Metal Advanced Solidification Forming and Equipment Technology, Kunming 650093, China; 3. Engineering Technology Research Center of Titanium Products and Application of Yunnan Province, Kunming 650093, China)

Abstract: Surface porous NiTi-Hydroxyapatite(HA)/NiTi biocomposites were prepared by spark plasma sintering (SPS) technology. The effects of different sintering temperatures on the macroscopic morphology, microstructure, surface pore characteristics, mechanical properties and in vitro biological activity of the composites were investigated. The results show that the NiTi-HA/NiTi biocomposites are consisted of complex Ti, Ni, Ti₂Ni, Ni₃Ti, HA mixed phase and gradually transformed into a single NiTi+HA phase with increasing of sintering temperatures from 800℃ to 950℃. Furthermore, a stable metallurgical bonding on the internal and external interface of the composites can be observed. Meanwhile, the porosity and average pore size of surface layer are in a slowly decreasing trend. As a result, compressive strength of the composites is significantly increased, but compressive elastic modulus of the composites is changed not obvious. Compared with NiTi, porous NiTi and porous NiTi-HA, NiTi-HA/NiTi biocomposites sintered at 950℃ not only exhibits a best match with better interface bonding, good surface pore characteristics (45.6% porosity as well as 393 μm average pore size), higher compressive strength (1 301 MPa), lower the compressive elastic modulus (10.2 GPa) and excellent superelastic recovery strain (>4%), but also shows a good in vitro biological activity.

Keywords: NiTi biocomposites; spark plasma sintering technology; microstructure; mechanical properties; in vitro biological activity

收稿日期: 2016-08-11; 录用日期: 2016-09-30; 网络出版时间: 2016-10-14 16:00

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20161014.1600.002.html

基金项目: 国家自然科学基金(31660262); 云南省教育厅科学研究基金(2016ZZX049)

通讯作者: 张玉勤, 博士, 教授, 研究方向为生物医用材料 E-mail: zyqkust@163.com

引用格式: 栗智, 张磊, 张玉勤, 等. 表面多孔 NiTi-羟基磷灰石/NiTi 生物复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(7): 1540-1546.
LI Zhi, ZHANG Lei, ZHANG Yuqin, et al. Fabrication and properties of surface porous NiTi-Hydroxyapatite/NiTi biocomposites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(7): 1540-1546 (in Chinese).

NiTi 形状记忆合金不仅具有好的形状记忆性能、高的比强度、无磁性、耐腐蚀、耐磨损、生物相容性好等一系列优点,而且还具有优异的形状记忆效应和超弹性性能,在脊椎矫形、颅骨修补、牙齿正畸、断骨结合以及心血管支架等方面得到了广泛的应用^[1-4]。然而, NiTi 合金弹性模量与人骨弹性模量存在一定的差异,载荷不能由植入体很好地传递到相邻的骨组织,容易产生应力屏蔽现象^[5-6],并且 Ni⁺ 离子的溶出也是其临床应用中面临的主要问题之一。在 NiTi 合金中添加羟基磷灰石(HA)可以获得具有一定生物活性的复合材料,能改善金属与移植体组织的界面结合等问题^[7],从而减缓 Ni⁺ 离子在体液腐蚀中出现溶出的现象。通过加入造孔剂实现 NiTi 合金的多孔化是解决其弹性模量与人骨不匹配的重要途径之一。独特的孔隙结构和特征容易让新生骨长入材料表面孔隙内,使植入体与骨组织固定在一起^[8-10]。但是当孔隙率高于某一水平后,植入材料的强度可能低于被修复骨的强度,反而降低了其力学性能^[11-14]。因此,如何实现多孔 NiTi 合金在降低弹性模量与提高生物活性的同时,又获得较高的强度是其研究的重点。

综上所述,本文在前期利用放电等离子体烧结(SPS)制备了孔隙均匀、不含其他杂质相的多孔 NiTi 合金、多孔 NiTi-HA 复合材料的基础上^[15],提出利用放电等离子体烧结的方法设计并制备一种新型表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料,其内层为 NiTi 合金,保证材料具有适宜的力学性能;表面为多孔 NiTi-HA 生物活性层,较高的孔隙率和均匀的孔径分布以及良好生物活性 HA 有利于成骨细胞在复合材料表面黏附生长。因此,本文重点研究了放电等离子体烧结温度对复合材料宏观形貌、微观结构、界面结合、表面孔隙特征、力学性能以及体外生物活性的影响及机制。

1 实验材料及方法

实验原材料为 Ni 粉(纯度>99.7%,粒径<70 μm)、Ti 粉(纯度>99.5%,粒径<45 μm)、HA 粉(纯度>99.7%,粒径<100 nm)及 NH₄HCO₃ 造孔剂(纯度 AR,粒径100~500 μm)。

复合材料制备过程:首先将 Ni 粉与 Ti 粉末按质量比 55.07 : 44.93 进行混合球磨,球磨工艺参

数为:转速 300 r/min、球料比 3 : 1、时间 10 h;然后在金属混合粉末中加入 10wt% 的 HA 粉继续球磨 2 h,取出烘干后再加入 15wt% 的 NH₄HCO₃ 造孔剂;依次将获得的 NiTi-HA-NH₄HCO₃ 混合粉末和 NiTi 混合粉末填入模具套筒的外层和内层,在力学试验机上整体压制成型(套筒内层尺寸为 Φ9 mm×140 mm,外层尺寸为 Φ15 mm×140 mm),制备流程如图 1 所示;最后取出坯体装入石墨模具在 SPS-515S 型放电等离子烧结设备(SPS Syntex Inc, Japan)上烧结成形,随炉冷却后即得表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料。SPS 烧结工艺参数为:按 100℃/min 的速度升温至所需烧结温度,保温时间为 10 min,随炉冷却,烧结温度分别为 750℃、800℃、850℃、900℃、950℃ 和 1 000℃。

利用 Philips XL30 型扫描电镜(SPM-S3400 N: SEM, Japan)、金相分析仪(Nikon ECLIPSE MA200, Japan)以及 MCV 金相分析软件对复合材料的界面处形貌和表面孔隙特征(孔隙率、孔隙尺寸)进行观察分析;采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析复合材料的物相结构;力学性能利用万能材料试验机(Shimadzu AG-X, Japan)通过加载-卸载的研究方法对复合材料进行力学测试,根据 ASTM E9—89a 标准^[16],实验所用的压缩试样尺寸径高比要求 1 : 2,加载速率为 1 mm·min⁻¹;在 37℃ 的模拟人体体液 Hanks' 溶液中进行类骨磷灰石沉积实验,溶液各成分配比为:去离子水 1 L、NaCl 8.00 g、CaCl₂ 0.14 g、KCl 0.40 g、NaHCO₃ 0.35 g、MgCl₂·H₂O 0.01 g、Na₂HPO₄·12H₂O 0.06 g、KH₂PO₄ 0.06 g、MgSO₄·7H₂O 0.06 g、葡萄糖 1.00 g。

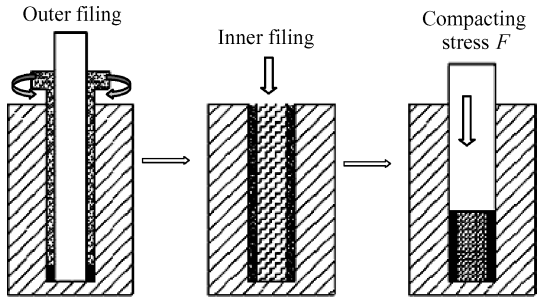


图 1 表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料坯体制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of green bodies fabrication process of surface porous NiTi-HA/NiTi biocomposites

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对 NiTi-HA/NiTi 显微组织及表面孔隙特征的影响

图 2 为不同烧结温度对表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料宏观形貌的影响。可以看出，烧结温度为 750℃ 时，复合材料虽然形成了外层为多孔 NiTi-HA、内层为 NiTi 合金的结构，但是界面处存在明显裂纹，表面多孔层酥松且容易崩塌碎

裂；随着烧结温度的升高，内外层界面逐渐形成稳定的冶金结合且表面多孔层强度提高；当烧结温度为 1 000℃ 时，复合材料表面出现了收缩内凹的现象，内部融化并观察到液相流动孔洞融合在一起，破坏了设计的结构。因此，由图 2 可知，烧结温度在 800 ~ 950℃ 范围内时，NiTi-HA/NiTi 复合材料能够形成外层为多孔 NiTi-HA、内层为 NiTi 合金且界面结合良好的稳定结构。

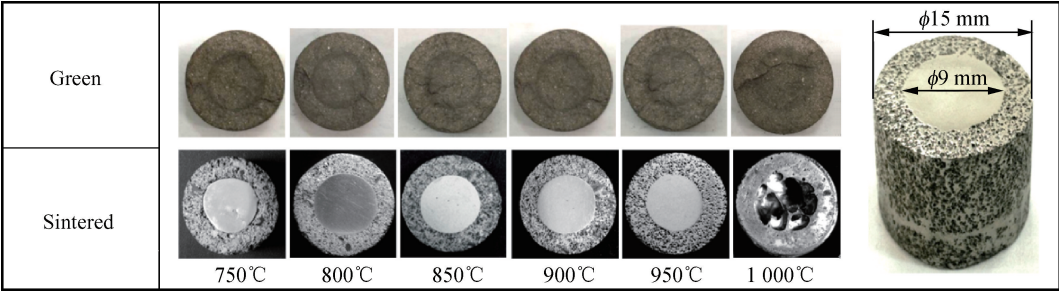


图 2 烧结温度对表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料宏观形貌的影响
Fig. 2 Effect of sintering temperatures on macroscopic feature of surface porous NiTi-HA/NiTi biocomposites

图 3 为表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料在 800℃、850℃、900℃、950℃ 四种烧结温度下的 X 射线衍射图谱。可以看出，NiTi-HA/NiTi 复合材料主相为奥氏体(B2 NiTi)和马氏体(B19' NiTi)共存以及 HA 相，同时还存在少量残留 Ti₂Ni 相及 Ti₂Ni、Ni₃Ti 金属间化合物。在较低温度烧结时(800℃)，复合材料相成分不均匀，单质 Ti、Ni 相的衍射峰占主导，同时含有 Ti₂Ni、Ni₃Ti、NiTi 及 HA 相。随着烧结温度的升高，单质 Ti、Ni 及 Ti₂Ni、Ni₃Ti 相逐渐消失和减少，而 NiTi 相

逐渐增多；当烧结温度达到 950℃ 时，单质相的衍射峰完全消失，成分主要由 NiTi、HA 相以及少量残留的 Ti₂Ni、Ni₃Ti 相组成。在 NiTi 合金中具超弹性行为的是 NiTi 相，其他相的存在会使其力学性能受到影响，烧结温度的提高使杂质相含量减少，单质相的衍射峰逐渐消失，杂质含量减少，金属粉末发生了合金化，从而有利于提高复合材料的力学性能。

图 4 为表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料在不同烧结温度下基体、界面及多孔层的显微组织形貌。可以看出，表面多孔层与内层的界面处有平缓的过渡，内外层组织明显区分开，800℃ 和 850℃ 时可观察到界面结合处形貌粗糙并存在微小裂纹，没有形成紧密的结合，随烧结温度升高，元素粉末的原子扩散速度逐渐增加，液相的流动性也使细小的孔洞和颗粒间狭小空间消失，颗粒间的接触点增多，900℃ 之后材料从外层到内层的界面过渡变得较平滑，没有裂纹或其他缺陷出现，内外界面间原子结合形成互熔进而形成稳定的冶金结合，整个内外层组织在微观上随着温度升高逐渐均匀细化，烧结效果良好。

图 5 为表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料不同烧结温度下表面多孔层的孔隙特征图，表 1 为对应的 NiTi-HA/NiTi 复合材料内外层孔隙率及平均孔径值。可以看出，随着烧结温度的升高，

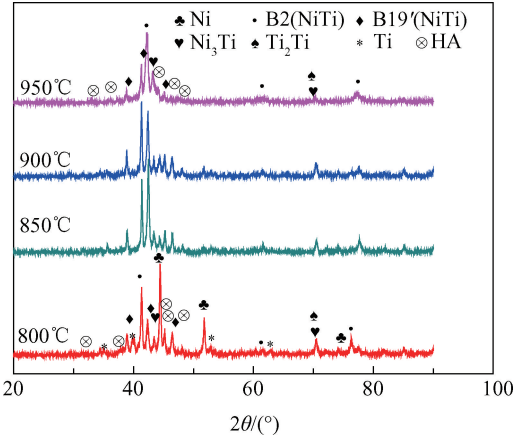


图 3 表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料在不同烧结温度时的 X 射线衍射图谱
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of surface porous NiTi-HA/NiTi biocomposites at different sintering temperatures

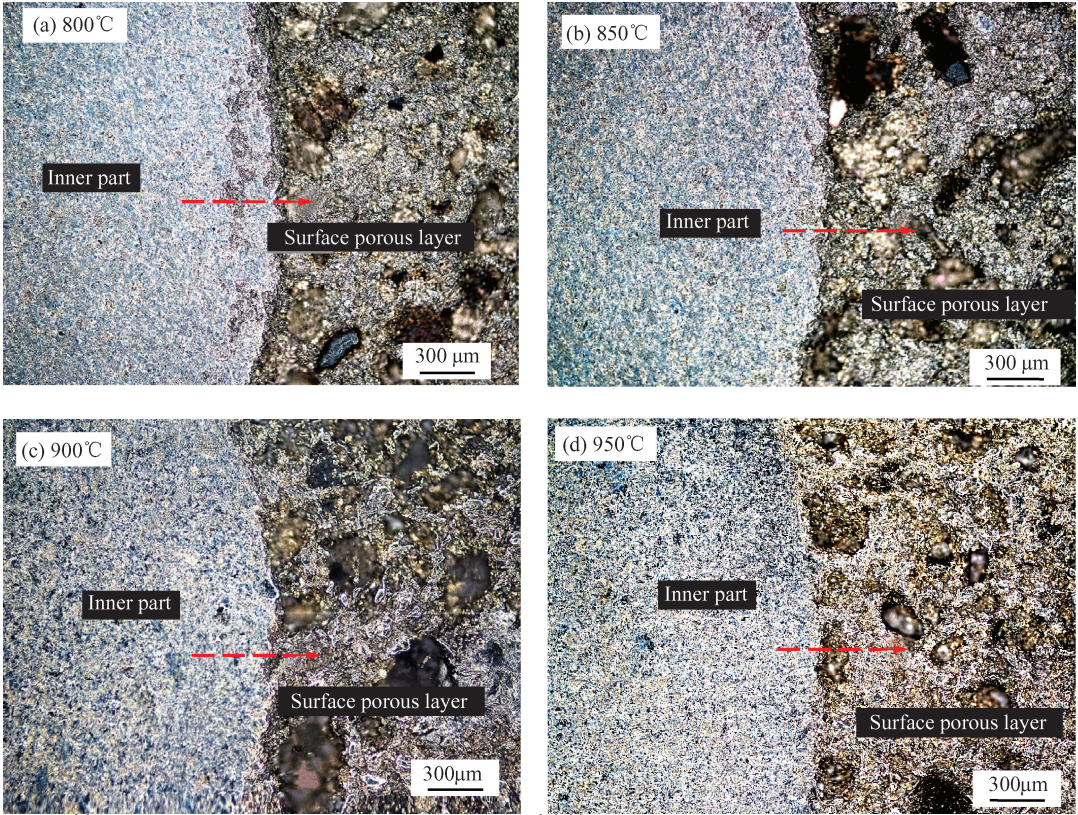


图 4 表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料在不同烧结温度下的光学显微组织形貌

Fig. 4 Optical microscope photographs of surface porous NiTi-HA/NiTi biocomposites' interface at different sintering temperatures

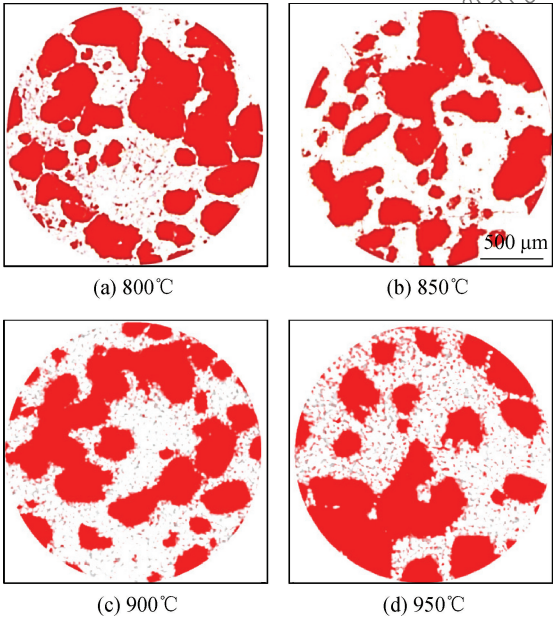


图 5 表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料在不同烧结温度时表面多孔层的孔隙特征照片

Fig. 5 Porosity character of surface porous NiTi-HA/NiTi biocomposites at different sintering temperatures

复合材料表面多孔层的孔隙率呈缓慢下降趋势, 由 50.4% 下降到 45.6%; 同时内层孔隙率也随之

表 1 表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料的内层、表面的孔隙率以及平均孔径

Table 1 Average pore size and the porosity of surface porous NiTi-HA/NiTi biocomposites sintered at different temperatures

Sintering temperature/°C	800	850	900	950
Contents of NH ₄ HCO ₃ /%	15	15	15	15
Inner porosity/%	4.1	3.5	3.1	2.2
Surface porosity/%	50.4	47.6	46.8	45.6
Inner average pore size/μm	10.2	9.7	8.3	7.5
Surface average pore size/μm	431	420	396	393

减小, 由 4.1% 下降到 2.2%, 表明内层更为致密。复合材料表面多孔层孔隙平均孔径由 431 μm 下降到 393 μm, 内层平均孔径由 10.2 μm 下降到 7.5 μm, 均变化不大。同时, 温度的提升使表面形状不规则、分布不均匀的孔隙向近椭圆状或圆形孔隙过渡。由文献[13, 17]所知, 高孔隙度在 30%~60%, 孔隙大小为 100~500 μm 的多孔材料适合组织的生成。本文中由 SPS 烧结制备的复合材料表面多孔层的孔隙率和平均孔径在此范围内, 能够满足成骨在其表面粘附生长的要求。

2.2 烧结温度对 NiTi-HA/NiTi 力学性能及体外生物活性的影响

图 6 为不同烧结温度下表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料的力学性能。可以看出，在 800℃、850℃、900℃和 950℃等 4 种不同烧结温度下，复合材料的压缩弹性模量随烧结温度升高由 6.3 GPa 增加到 10.2 GPa，受烧结温度变化的影响较小，与人骨具有非常接近的弹性模量；而复合材料抗压强度由 956 MPa 增加到1 301 MPa，随烧结温度的升高而增加明显。复合材料的抗压强度随烧结温度的变化，与材料的结构和表面孔隙特征变化具有密切的关系。在烧结温度过低时，原子扩散速度较慢，材料中存在 Ti、Ni、Ti₂Ni、Ni₃Ti 杂质相，界面处结合较差，升高烧结温度，体系中成分变得单一，颗粒与颗粒间的啮合强度也大为提升，因而宏观上强度也大为升高。另外，低温时表面孔隙缺陷偏多，容易发生应力集中产生裂纹并扩展，随温度升高孔隙逐步规整均匀，减少了应力集中的发生。

与文献报道的块体 NiTi 合金^[6]以及前期研究工作中制备的多孔 NiTi、多孔 NiTi-HA 材料^[15]相比，由于孔隙的引入使得所制备的表面多孔复合材料弹性模量较块体 NiTi(48 GPa)相比显著降低，与另外两者相差不大；而抗压强度方面与块体 NiTi 合金(980 MPa)、多孔 NiTi(280 MPa)、多孔 NiTi-HA(60 MPa)相比均有较大幅度提高，其力学性能更为优异。

天然生物材料均具有大于 2%的可恢复应变^[8, 18]，NiTi 合金所特有的超弹性行为确保了植入体具有良好稳定性的力学性能。因此，研究了 950℃

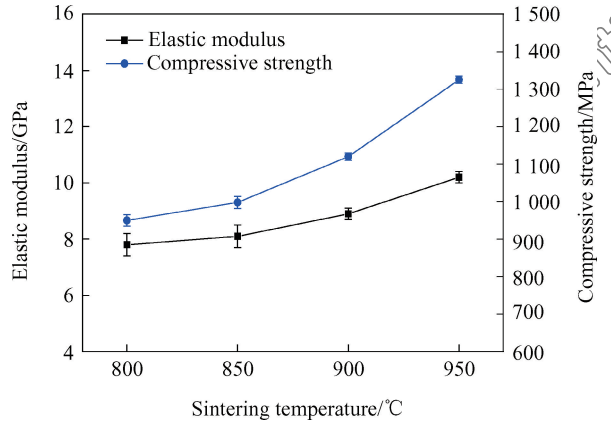


图 6 烧结温度对表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料抗压强度和压缩弹性模量的影响

Fig. 6 Effect of sintering temperatures on compressive strength and elastic modulus of surface porous NiTi-HA/NiTi biocomposites

烧结温度下制备的表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料超弹性行为。图 7 为复合材料不同预应变 (2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%)下的应力-应变回复曲线。预应变为 2%和 3%时变形可以达到 100%回复，先前循环次加载变形过程中引入的位错导致的加工硬化阻碍了位错进一步增加，抗压强度逐渐升高。随着预应变的增加，局部区域变形超过复合材料的最大可恢复变形，回复率逐渐下降。由于表面和内层的孔隙结构与组成成分的差异，导致在承受外加载荷时内外层变形不同，表面孔隙度较高、孔壁较薄容易发生塑性变形，内层的 NiTi 合金在压缩过程中未达到屈服强度不容易发生塑性变形。这样在同一平面中未达到屈服强度的内层阻止孔壁发生进一步变形，在界面处产生了附加的拉、压应力，相比多孔 NiTi、多孔 NiTi-HA 易于发生回复，且表面中 HA 的添加使抗压强度明显增大。

图 8 为 NiTi-HA/NiTi 复合材料在预变形量 4%的条件下，不同循环次数下的加载-卸载的应力-应变曲线。第 1 次的加载-卸载循环中回复率为 84%，经过了 5 次的加载-卸载循环，复合材料内部产生的大量位错导致局部应力场的产生，这种应力场协助马氏体相变使超弹性得到了进一步改善，前 5 次的残余应变为 0.75%、0.68%、0.25%、0.1%和 0.06%，超弹性恢复应变为 3.25%、3.32%、3.75%、3.9%和 3.94%，在接下来的循环过程中，复合材料表现出了完全的超弹性，回复率 100%并趋于稳定，应力应变曲线为完全封闭的曲线。12 次循环之后，外层孔隙开始逐渐崩塌，超弹性恢复

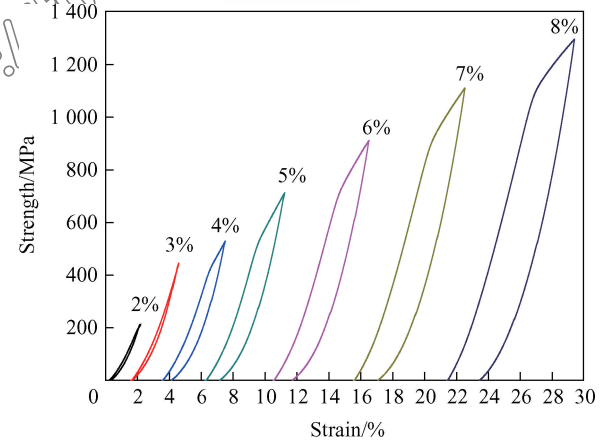


图 7 在不同预应变下表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料的加载-卸载应力-应变曲线

Fig. 7 Stress-strain curves of loading-unloading compressive tests of surface porous NiTi-HA/NiTi biocomposites with different pre-strain

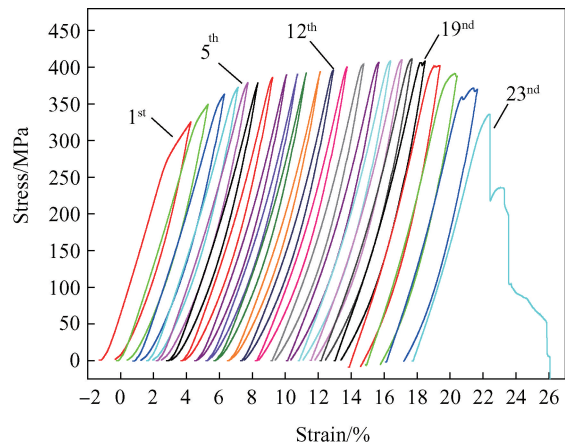


图 8 循环加载-卸载次数对表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料超弹性的影响

Fig. 8 Stress-strain curves of loading-unloading compressive tests of surface porous NiTi-HA/NiTi biocomposites

应变减小, 回复率下降, 在 19 次循环后较为明显, 出现锯齿状平台, 最终在 23 次时发生断裂, 其断口形貌如图 9 所示。复合材料断裂时裂纹萌生的位置在内外层界面处并向心部扩展。因此, 当过渡区域有外界应力传递时, 通过过渡良好的界面将应力转移到力学性能优良的内层上, 从而提高材料整体承受外界应力的能力, 使复合材料整体的力学性能显著提高。

图 10 为不同材料在模拟人体体液 Hanks' 溶液

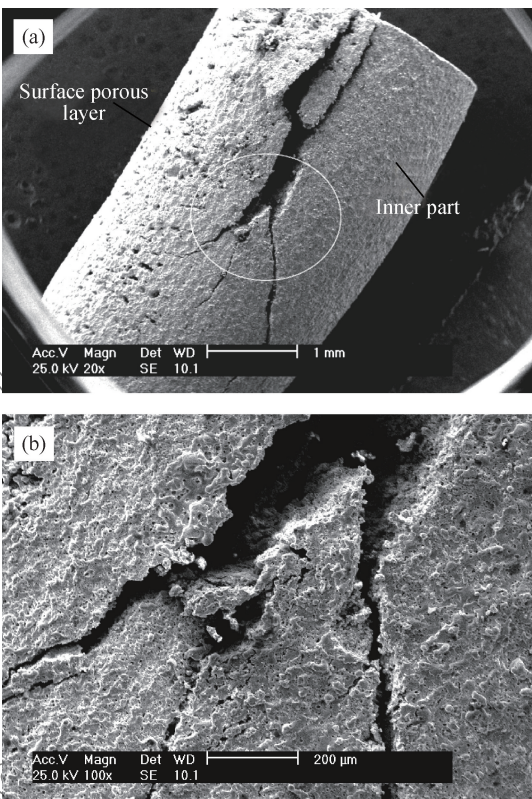


图 9 表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料经 23 次循环加载-卸载断裂后的断口形貌照片

Fig. 9 Images of the fracture surfaces of surface porous NiTi-HA/NiTi biocomposites specimen that failed during the cyclic fatigue test after 23 cycles

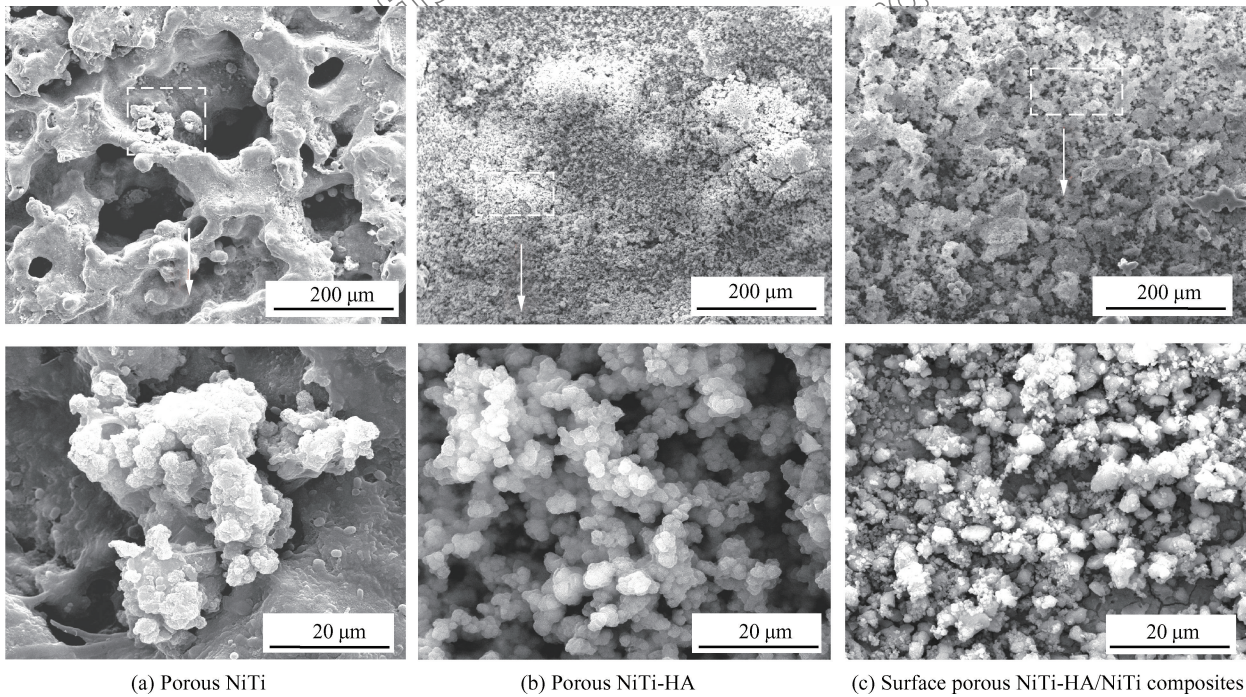


图 10 不同材料在 Hanks' 溶液中的类骨磷灰石沉积 SEM 图像

Fig. 10 SEM images of bone-like apatite with different materials in Hanks' solution

中浸泡一周后类骨磷灰石的沉积情况。在图 10(a) 中有极少量的类骨磷灰石沉积在孔洞中, 而图 10(b) 与图 10(c) 中, NiTi-HA 和 NiTi-HA/NiTi 复合材料表面孔洞已经沉积了一定厚度的类骨磷灰石, 孔内含有钙磷元素且多孔的基底有利于营养物质运输和交换, 孔内凹陷处有利于形核生长, 因此孔洞处首先沉积类骨磷灰石。NiTi-HA/NiTi 孔洞内被类骨磷灰石填满后在表面已经形成了一层均匀且连续的涂层, 这样复合材料由内及表生物活性渐增, 由表及内力学性能增强。内层结合强度高, 并且可以阻止体液对金属基体的腐蚀, 表面的多孔结构为类骨磷灰石的沉积形核长大提空了空间, 有利于骨组织长入, 具有优良的诱导成骨功能。

综上所述, 利用 SPS 制备的表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料不仅具有良好的界面结合、适宜的表面孔隙率与平均孔径、优异的力学性能及超弹性, 而且还具有良好的生物活性, 作为人造内植生物材料显示了良好的应用前景。

3 结 论

(1) 利用放电等离子体烧结 (SPS) 技术制备出了表面多孔 NiTi-羟基磷灰石 (HA)/NiTi 生物复合材料。随着烧结温度从 800℃ 提高到 950℃, 复合材料由复杂的 Ti、Ni、Ti₂Ni、Ni₃Ti、HA 混合相逐渐转变为单一 NiTi+HA 相, 内外层界面形成稳定的冶金结合, 且表面孔隙率与平均孔径呈缓慢减小趋势。

(2) SPS 制备的表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料具有较高的抗压强度和与人骨匹配的低弹性模量。随着烧结温度的升高, NiTi-HA/NiTi 复合材料抗压强度值明显增大 (由 956 MPa 提高到 1 301 MPa), 而弹性模量值变化不大, 在 6.3~10.2 GPa 范围内。

(3) 950℃ 温度下制备的表面多孔 NiTi-HA/NiTi 生物复合材料不仅具有良好的界面结合和表面孔隙特征 (孔隙率 45.6%、平均孔径 393 μm)、较高的抗压强度 (1 301 MPa)、较低的弹性模量 (10.2 GPa) 以及良好的超弹性行为 (超弹性恢复应变 >4%, 加载-卸载循环 23 次) 的最佳匹配, 而且还具有优异的体外生物活性。

参考文献:

[1] RHALMI S, ODIN M, ASSAD M, et al. Soft tissue and in

vitro cell response to porous nickel-titanium: A biocompatibility evaluation[J]. *Bio-medical Material and Engineering*, 1999, 9(3): 151-162.

[2] CHEN Q, THOUAS G A. Metallic implant biomaterials [R]. *Materials Science and Engineering*, 2015, 87: 1-57.

[3] XU J, JIN X, LUO J, et al. Fabrication and properties of porous NiTi alloys by microwave sintering for biomedical applications[J]. *Materials Letters*, 2014, 124: 110-112.

[4] BANSIDDHI A, SARGEANT T, STUPP S, et al. Porous NiTi for bone implants[R]. *Acta Biomaterialia*, 2008, 4(4): 773-782.

[5] RYAN G, PANDIT A, APATSLDIS D P, et al. Fabrication methods of porous metals for use in orthopedic applications [J]. *Biomaterials*, 2006, 27(13): 2651-2670.

[6] 黄亦成, 宓蓉. 镍钛合金在医疗领域应用研究进展[J]. *生物医学工程学进展*, 2015, 36(03): 169-172.

[7] HUANG Y C, MI R. Research progress of nitinol alloy in application of medical field[J]. *Progress in Biomedical Engineering*, 2015, 36(03): 169-172 (in Chinese).

[7] 宋子豪, 孙耀宁, 徐国强. Ti-HA-BaTiO₃ 生物复合材料的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(6): 1800-1806.

[8] SONG Z H, SUN Y N, XU G Q. Preparation and properties of Ti-HA-BaTiO₃ bio-composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(6): 1800-1806 (in Chinese).

[8] BASSANI P, PANSERI S, RUFFINI A, et al. Porous NiTi shape memory alloys produced by SHS: Microstructure and biocompatibility in comparison with Ti₂Ni and TiNi₃ [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2014, 25(10): 2277-2285.

[9] ZHANG X X, HOU H W, WEI L S, et al. High damping capacity in porous NiTi alloy with bimodal pore architecture [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 550: 297-301.

[10] TORRES Y, LASCANO S, BRIS J, et al. Development of porous titanium for biomedical applications: A comparison between loose sintering and space-holder techniques[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2014, 37: 148-155.

[11] LEE J, HWANG J, LEE D J, et al. Enhanced mechanical properties of spark plasma sintered NiTi composites reinforced with carbon nanotubes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 581: 505-510.

[12] LI H, XIAN B, GAO Y, et al. High-porosity NiTi superelastic alloys fabricated by low-pressure sintering using titanium hydride as pore-forming agent[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(3): 875-881.

[13] GIBSON L J, ASHBY M F. Cellular solids: Structure and properties[M]. Cambridge University Press, 1997.

[14] KIM S W, JUNG H D, KANG M H, et al. Fabrication of porous titanium scaffold with controlled porous structure and net-shape using magnesium as spacer[J]. *Materials Science and Engineering*, 2013, 33: 2808-2815.

[15] ZHANG L, HE Z Y, ZHANG Y Q, et al. Enhanced in vitro bioactivity of porous NiTi-HA composites with interconnected pore characteristics prepared by spark plasma sintering[J]. *Materials & Design*, 2016, 101: 170-180.

[16] Standard test methods of compression testing of metallic materials at room temperature: ASTM E9-89a[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2000.

[17] WEGRZYŃ J, KAUFMAN K R, HANSEN A D, et al. Performance of porous tantalum vs. titanium cup in total hip arthroplasty: Randomized trial with minimum 10-year follow-up[J]. *The Journal of Arthroplasty*, 2015, 30(6): 1008-1013.

[18] LI D, ZHANG Y, EGGER G, et al. High porosity and high-strength porous NiTi shape memory alloys with controllable pore characteristics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 470: 1-5.