

引用:张云龙,刘德宝,任晓雪,等. 增材制造钛合金显微结构调控与表面改性技术的研究进展[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2025,38(4):543-553.

Citation:ZHANG Yunlong, LIU Debao, REN Xiaoxue, WANG Weie, LI Chenghai, YANG Hui, ZHAI Ziyu, DONG Xinyan, WANG Junqing, WANG Zhaobin. Research progress in microstructure control and surface modification of additive manufacturing Titanium alloys[J]. Journal of Liaocheng University (Natural Science Edition),2025,38(4):543-553.

文章编号 1672-6634(2025)04-0543-11

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2025010008

增材制造钛合金显微结构调控与 表面改性技术的研究进展

张云龙¹,刘德宝¹,任晓雪²,王伟娥³,李成海¹,杨慧¹,
翟梓桢¹,董鑫焱¹,王俊青¹,王兆彬¹

(1. 佳木斯大学 材料科学与工程学院,黑龙江 佳木斯,154007;2. 黑龙江农业工程学院 机械工程学院,
黑龙江 哈尔滨,150036;3. 佳木斯大学药学院,黑龙江 佳木斯,154007)

摘要 在生物医学中钛合金有生物相容性好、毒副作用低和力学性能优异等优点,作为骨修复的植入体被广泛研究。增材制造技术可实现高精度的个性化产品定制,能够根据患者个体的特定需求制造骨修复植入部件。综述介绍了增材制造钛合金的微观结构调控及其表面改性技术的最新进展。在微观结构调控部分,探讨了增材制造技术对 α 型、 β 型和 $\alpha + \beta$ 型钛合金微观结构的影响作用及其研究进展。考虑到材料表面属性差异会影响后期植入体的生物学反应特性,进一步分析了微弧氧化、阳极氧化、电泳沉积、水热合成以及层层自组装等表面改性技术的最新进展。最后,对增材制造生物医用钛合金的发展趋势进行总结。

关键词 增材制造;钛合金;显微结构调控;表面改性;应用进展

中图分类号 TG146.2;R318.08

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Research progress in microstructure control and surface modification of additive manufacturing titanium alloys

ZHANG Yunlong¹,LIU Debao¹,REN Xiaoxue²,WANG Weie³,LI Chenghai¹,
YANG Hui¹,ZHAI Ziyu¹,DONG Xinyan¹,
WANG Junqing¹,WANG Zhaobin¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China; 2. College of Mechanical Engineering, Heilongjiang University of Agricultural Engineering, Harbin 150036, China;
3. College of Pharmacy, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China)

收稿日期:2025-01-10

基金项目:国家自然科学基金项目(52101222);黑龙江省教育厅科研项目(2022-KYYWF-0581,2023-KYYWF-0558,2021-KYYWF-0589);黑龙江省口腔生物医学材料及临床应用重点实验室开放课题项目(KQSW202303)资助

通信作者:张云龙,男,汉族,博士,教授,研究方向:先进复合材料的智能制造,E-mail: jmsdxzhang@126.com;王伟娥,女,汉族,博士,副教授,研究方向:基于光谱学用途的新型检测材料的制造与研发,E-mail: wwkuale_1980@163.com;李成海,男,汉族,博士,副教授,研究方向:新型生物医用材料的设计与制造,E-mail: Lichenghai213@163.com.

Abstract Titanium alloys have been widely investigated as implants for bone repair due to their good biocompatibility, low toxicity and excellent mechanical properties in biomedicine. Additive manufacturing technology enables the customization of products with high precision, allowing for the fabrication of bone repair implant parts to be manufactured according to the specific needs of individual patients. In this review, the microstructure regulation and surface modification of additive manufacturing titanium alloys were reviewed. In the microstructure control section, the effect of additive manufacturing technology on the microstructure of three titanium alloys of α , β and $\alpha + \beta$ types, and its research progress were discussed. It is considered that the different surface properties of the materials would affect the biological reaction characteristics of later implants, the latest progress of surface modification technologies such as micro-arc oxidation, anodizing, electrophoretic deposition, hydrothermal synthesis and layer self-assembly were further analyzed. Finally, the development trend of additive manufacturing of biomedical titanium alloys was summarized.

Keywords additive manufacturing; titanium alloy; microstructure regulation; surface modification; application progress

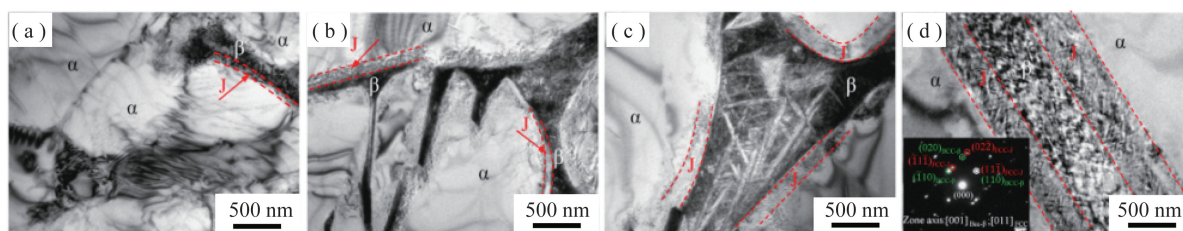
0 引言

目前,医用钛(Ti)合金已成为我国临床实践中齿科、骨科和心血管等人体植入物部件的重要材料。但若要实现患者临床治疗过程中植入部件的服役安全性和功能的长效稳定性,医用 Ti 合金的力学、血液相容性以及生物相容性等问题仍需改进^[1]。立足于 Ti 合金复合材料性能的优化升级,传统医用 Ti 合金的改良和新型高强/低模 β Ti 合金的开发已经成为当前研究的焦点问题。如何实现医用 Ti 合金材料的均质化、多功能、高性能和低成本的制造是目前扩展 Ti 合金临床应用范围的关键。作为典型生物医用材料,Ti 合金亟待解决的关键技术问题是如何提高耐磨性、耐蚀性以及生物相容性。近年来出现的增材制造技术为 Ti 合金的高效制备带来了新的机遇,能实现复杂形状的精确制造,并可以个性化定制 Ti 合金的显微结构和力学性能。为了提高医用 Ti 合金的性能,研究主要集中在如下两方面:(1) 从材料的本征结构进行表征,开发不同类型的新型 Ti 合金,并通过制造技术的优化改善其微观结构的形态和分布,进而调控其性能;(2) 表面改性技术的开发和应用,改善 Ti 合金增材制造部件的表面化学属性,进而改善其作为植入物与人体骨组织的相互作用,提高生物相容性,使其更适合于医学应用。本综述旨在探讨增材制造 Ti 合金显微结构的调控以及不同类型的改性技术下的最新研究进展。重点研究增材制造技术参数和热处理参数的调控对 Ti 合金显微结构(包括 α 相、 β 相和 $\alpha + \beta$ 相)的影响作用,为优化 Ti 合金的性能提供依据。此外,还分析了阳极氧化、微弧氧化、电泳沉积、水热合成和层层自组装等 Ti 合金表面改性技术的最新研究进展。深入地介绍了增材制造 Ti 合金结构调控和表面改性方面的最新研究成果,将为医用 Ti 合金的科学研究和临床应用提供有益参考。

1 增材制造 Ti 合金不同显微结构调控

1.1 α -Ti 合金

近年来,粉末床熔融式(PBF)增材制造技术发展迅速,在 PBF 制造 Ti 合金时因热导率低、热积累、氧化敏感性以及快速冷却引起的热应力等因素将导致成形件缺陷、组织差异和质量稳定性差等问题。通过调控制造工艺参数和后续热处理参数可改变试样材料内部的微观组织结构。Lu 等人^[2]采用高分辨率的透射电子显微镜(TEM)和几何相分析(GPA)研究了 Ti80 合金 α/β 相界面层的结构和纳米应变场(图 1)。在锻造和不同退火状态下 Ti80 合金中均存在 α/β 界面层,主要由层状 FCC 相区和 $\alpha' + \beta$ 区组成。 α 相和 β 相之间的面心立方(FCC)相存在孪晶关系。Zr 元素的加入通过诱导晶格畸变和降低 α 相的层错能促进 FCC 相的形成。在合金冷却过程中 Al 元素在界面层周围形成浓度梯度,提供 FCC 相形成的驱动力。



注:(a) 锻造态;(b) 等轴态;(c) 双峰态;(d) 片层态。

图1 Ti80合金TEM图^[2]

Fig. 1 TEM image of Ti80 alloy^[2]

Shi 等人^[3]采用快速通量激光工程净形工艺,对成分梯度 $\text{Ti-}x\text{Mo}$ ($x=1.5\%\sim 6\%$) 样品进行热处理。在 750、650 和 600 °C 下经 β 固溶时效后,检测到三种不同形态和分布的 α 相,包括以晶界 α 异形、成束的粒内 α 板条和均匀分布的单个细尺度 α 板条组成的群体为主导的显微组织(图 2)。在所有材料内均能检测到与枝晶相似的 α 相的分支结构。这种现象在 α 相的低体积分数时尤为明显。Ti 合金在制造过程中会生成连续的晶界 α 相(CGB- α),这将导致疲劳性能降低。增材制造技术的出现,因快冷等原因能够抑制 Ti 合金晶界 α 相形成,但后续热处理中易析出 CGB- α 。

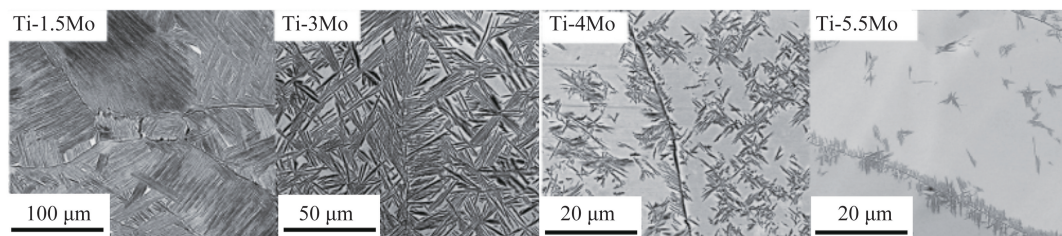
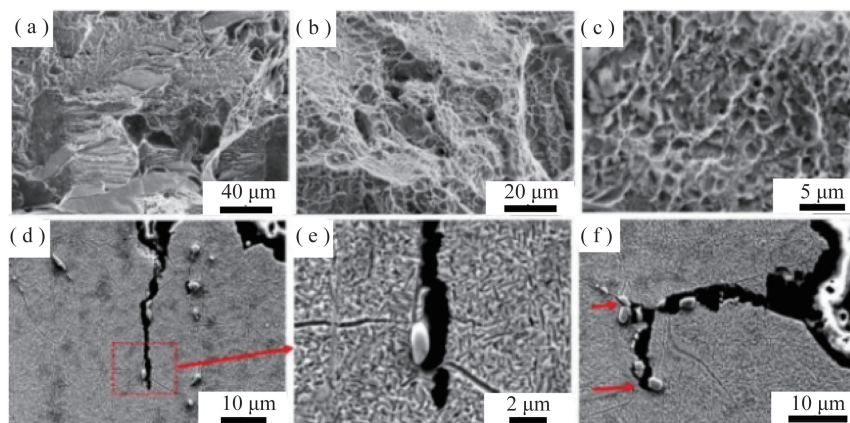


图2 750 °C 时效过程中 Mo 浓度对 α 组织的影响^[3]

Fig. 2 Effect of Mo concentration on α tissue during aging at 750 °C^[3]

Qiu 等人^[4]提出基于 Ti 合金内部复杂位错网络结构开展晶界工程的新概念,通过晶界工程在热处理过程中在 Ti 合金的晶界处优先析出弥散的沉淀颗粒,抑制 CGB- α 相形成。通过选区激光熔化在含碳 Ti 合金基体内形成均匀分布的薄片状 TiC 沉淀相和较为复杂的位错网络结构。在固溶处理时位错网络促进晶内碳化物的溶解和晶界离散 TiC 颗粒的形成。在时效处理时晶界处存在的碳化物抑制了 CGB- α 相形成,促进不连续晶界 α 形成。该晶界结构与晶内高密度纳米 α 相颗粒协同作用,使增材制造 Ti 合金展现出优异的强度-延展性结合(图 3)。该研究对 Ti 合金的微观结构优化设计具有重要参考价值。



注:(a) 打印态;(b) 固溶态;(c) 时效态;(d~f) 时效态合金中二次裂纹扩展路径。

图3 Ti-Mo-Cr-Co-0.1C 合金拉伸后断口形貌和合金中二次裂纹扩展路径^[4]

Fig. 3 Fracture morphologies of Ti-Mo-Cr-Co-0.1C alloy after tensile extension and secondary crack propagation path in alloy^[4]

1.2 α/β -Ti 合金

α/β -Ti 合金由 α 相和 β 相组成,通过调整 α 相和 β 相比例, α/β Ti 合金能获得不同的性能组合,满足不同场景下的应用。常见 α/β -Ti 合金有 Ti-6Al-4V(TC4)和 Ti-6Al-7Nb。控制增材制造的过程参数,实现 TC4 的结构调控,为 TC4 打印件的性能优化提供方案。增材制造 TC4 合金通常存在晶粒组织粗大和分布不均匀等问题。可通过不同热处理过程优化其微观结构,如退火处理、时效处理和固溶处理等。目前热处理调控微观组织主要从细化针状 α 相和柱状晶向等轴晶可控转变两方向开展。Bermingham 等人^[5]发现,与 TC4 打印组织相比,退火处理能通过 β 相扩散,使得 α 相晶粒尺寸变大;而固溶处理则会逐渐析出更多 β 相,经淬火处理可保留过饱和态 β 相或产生 α' 相马氏体,而这些亚稳态相在后续时效过程中逐渐分解,形成细针状 α 相组织。Gou 等人^[6]发现打印态 TC4 显微组织由针状 α' 马氏体和少数层状 $\alpha + \beta$ 相组成, α 晶粒中存在少量位错。经过 900 °C 热处理 4 h 后, α' 相马氏体经分解转变为 $\alpha + \beta$ 相。经热处理后打印件组织中形成细针状 α 相、层状 $\alpha + \beta$ 相和少量位错缺陷等,这与初始 β 相晶粒的形态和尺寸明显不同。王益可等人^[7]较为系统地研究了固溶时效处理对电弧增材制造 TC4 Ti 合金微观组织的影响。打印 TC4 合金的微观组织均匀性相对较差,主要由马氏体 α' 相、网篮组织、不连续晶界 α 相和集束组织构成。时效处理并未消除马氏体 α' 相,经固溶和时效处理后马氏体 α 相消失,晶粒内部主要由网篮组织和不连续晶界 α 相组成(图 4)。Baufeld 等人^[8]利用成形金属沉积(SMD)技术制造出 TC4 支架,试样顶部和底部区域的显微结构存在明显差异性。在试样顶部区域,TC4 显微组织处于 β 相区中。在试样底部区域,反复加热处理使得 TC4 组织在 α/β 相区中进行,获得粗大魏氏组织, α 稳定元素 Al 进一步扩散,并偏析到 α 片层中;而 β 稳定元素 V 进入到 β 相内,造成片层 α 相粗化。

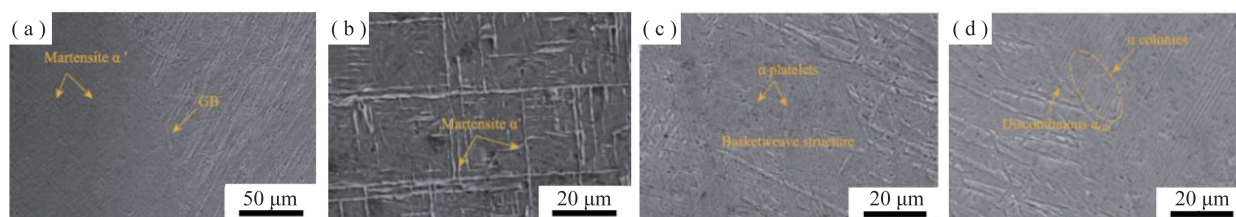


图 4 电弧增材制造 TC4 Ti 合金典型微观组织图^[7]

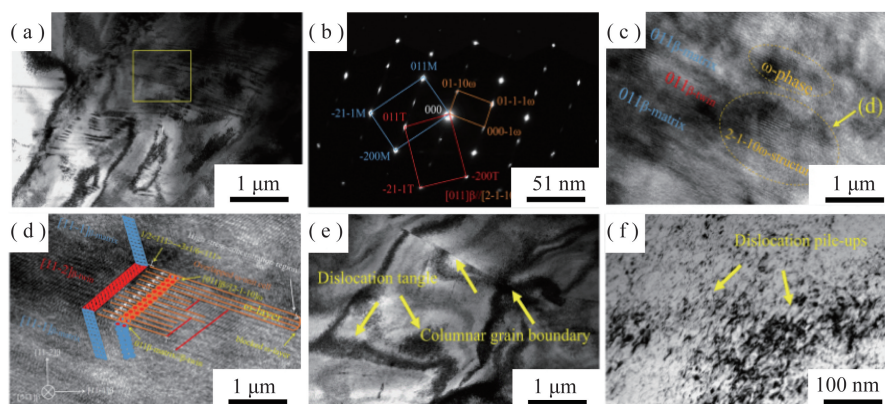
Fig. 4 Typical microstructures of arc additive manufacturing TC4 Ti alloy^[7]

Artaza 等人^[9]利用直接能量沉积术(DED)制造了 TC4 骨架,经退火处理后组织中 β 基体上分布着针状 α 相。由于底层比上层经历了更多的热循环,针状 α 相在沉积壁底层的尺寸小于上层。Zhou 等人^[10]利用电弧沉积技术制造了 TC4 打印件,产品的底部、中部和顶部 β 相基体中的片层 α 尺寸差异较为明显。TC4 打印件底部区域冷却速度相对较快,使 α 片层以集束状形式粗化;而中间区域微观组织在 α/β 相区中经再热处理使扩散单元分区,导致片层 α 相粗化,宽度达到最大;与前几层相比,TC4 打印件顶部区域因不完整热循环过程而形成细片层状的显微组织。在 β 相变温度以下热处理导致片层状 α 相厚度增加,在 $\alpha + \beta$ 相区中热处理更易形成板条状 α 相集束组织,而在 β 相变温度以上热处理将会产生含 α 板条的精细结构。Bermingham 等人^[11]研究电弧增材制造 TC4 打印件热处理的影响作用时发现,在 1 000 °C 时出现的 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变过程冷却速度较慢,进而导致针状 α 相粗化。此外还发现 α 集束组织厚度显著增加, α 相晶界网络分布到整体材料中,单个板条状 α 相更趋于等轴化。

1.3 β -Ti 合金

β 型 Ti 合金在生物医学中应用较为广泛,因其具有良好的生物相容性、高强度和低弹性模量等特点,常被用于制造骨科植入物,如人工关节、骨钉和骨板等。 β -Ti 弹性模量较低,能减轻应力屏蔽效应。早在 2003 年,Saito 等人首次合成出的一种新型亚稳 β -Ti 合金(Ti-36Nb-2Ta-3Zr-0.3O,质量分数),该合金具有超过 1 GPa 的高抗拉强度。王倩等人^[12]发现 Ti-Nb 基胶金属样品中存在大量纳米尺寸的六方 ω 颗粒,塑性流动局部化的变形带是 ω 相耗尽的“位错通道”。这些通道是通过 $\{112\} \langle 111 \rangle$ 位错解离机制形成的,促进了 ω 相

向 β 相的反向转变。Hafeez 等人^[13]利用激光粉末床熔合技术制备出不同孔径 β 型 Ti-35Nb-2Ta-3Zr 低模量 Ti 合金多孔支架。随着孔隙尺寸增大和应力诱导相变增加,应力诱导 α'' [110]-I 型孪晶马氏体相变和邻近 β 基体/孪晶的 ω 相形成,导致超弹性增强。由界面应力/应变浓度和高密度位错引发的间隙复合相结构促进了 $\beta \rightarrow \alpha''$ 和 $\beta \rightarrow \omega$ 相变。该 β -Ti 的中孔径试样杨氏模量最低,约 3.1 GPa,与天然骨模量(3~20 GPa)较为接近。Hafeez 等人^[14]利用 SLS 法制备 β 型 Ti-35Nb-2Ta-3Zr 合金,发现 $\{112\} \langle 111 \rangle \beta$ 孪晶的 Z 形和 V 形形成与应力诱导的 ω 相形成共存。随着 β 相结构的形成,I 型孪晶马氏体的形成可归因于 SLS 试样的超弹性恢复。在沿纵向孪晶边界的弱界面应力区内形成 ω 相薄层区。 ω -结构与母体 β 相的取向关系涉及到沿着纵向 β -基体和 β -孪晶上的 ω 相重叠,在由双马氏体相变和应力诱导 $\beta \rightarrow \omega$ 相变而形成的 ω 相和 β 相中出现了大量的位错缠结和位错堆积(图 5)。Zhao 等人^[15]研究激光能量密度对选择性激光熔化(SLM)打印 Ti-25Nb 合金微观组织和性能的影响作用时发现,当能量密度从 70 J/mm³ 增加到 110 J/mm³ 时, α' 相比例先从 43% 增加到 52%,再降低到 41%。 α' 相增加归因于高温梯度,而 β (Ti, Nb)固溶体减少是由于 Nb 颗粒的充分熔化和 Ti、Nb 元素扩散所致。当激光能量密度为 110 J/mm³ 时,SLM Ti-25Nb 合金的相对密度最高,达到 97.5%,且元素分布更均匀,这一变化是由 α' 相的粗化和 β (Ti, Nb)固溶体的形成决定的。随着能量密度进一步增大,由于冷却速率减小和温度梯度增大,Ti-25Nb 合金的组织由 α' 马氏体针状晶粒向粗化板条状晶粒和板条+细胞状亚晶粒转变。



注:(a) 形变 $\{112\} \langle 111 \rangle \beta$ 孪晶结构和位错的 TEM 图像;(b) $[011] \beta$ 相对应的选区电子衍射花样和平行于 $[011]$ 带轴的孪晶 $[2-1-10] \omega$ -结构的转变;(c) $[011] \beta$ 孪晶和 $[011] \beta$ 矩阵的黄圈处的孪晶 $[2-1-10] \omega$ -转变;(d) 图(c)圆圈区域中双诱导 $[2-1-1] \omega$ -跃迁和 $[11-2][11-1] \beta$ 原子晶格形成的示意图;(e) 位错缠结,(f) 位错堆积。

图 5 样品的 TEM 图和选区电子衍射花样^[14]

Fig. 5 TEM image and selected area electron diffraction pattern of samples^[14]

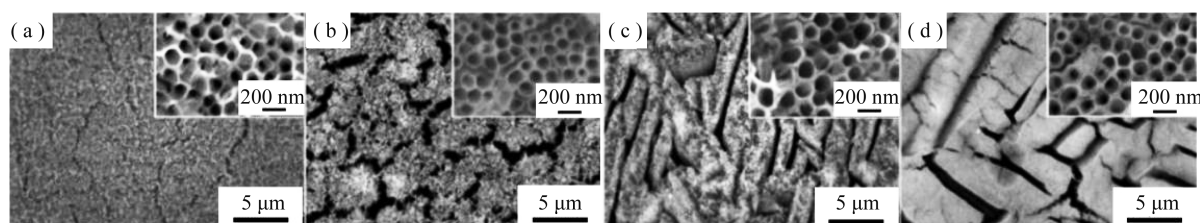
李海涛等人^[16]研究了不同退火热处理温度对激光增材制造近 β Ti 合金 Ti55511 的晶粒形态、晶体学织构以及强塑性的影响。打印态 Ti55511 合金由粗大 β 晶粒组成,且 β 晶粒呈竹节状形态,以柱状晶和等轴晶两种类型的晶粒交替排布。由于 β 基体析出的 α 片层提供了大量界面,有效阻碍了位错运动,使合金具有高强度和低塑性。经 580 °C 退火处理后 Ti55511 合金的屈服强度和抗拉强度变化不明显,伸长率略有提升。值得注意的是, β -Ti 合金显微结构的变化将导致其力学性能(如超弹性、低模量和高塑性等)的差异性,后续热处理制度的影响尤为关键。

2 增材制造 Ti 合金的表面改性技术

生物医用材料表面属性与骨组织的相互作用是影响修复体能否长期植入的关键因素,因此对 Ti 合金增材制造终产品的表面改性尤为重要。由于其打印件中存在多孔通道结构,因此需在液相条件下进行改性处理,实现多孔结构微表面的改性调控。这里将从阳极氧化、微弧氧化、电泳沉积、水热合成和层层自组装等改性手段出发,分析增材制造 Ti 合金的研究进展。

2.1 阳极氧化改性

阳极氧化是将待处理的金属工件作为阳极,置于电解质溶液中,通过施加电流使金属表面发生氧化反应。阳极氧化技术能改善增材制造多孔 Ti 合金的表面属性。阳极氧化所加载的外电压通常低于 140 V。考虑到增材制造 3D 打印的多孔 Ti 合金具有优良的骨长入性能,满足临床需求。而三维贯通多孔结构具有更大的比表面积,在体液介质内耐腐蚀性降低,更易析出如 Al、V、Ni 和 Cr 等有毒元素。有效减少或避免 3D 打印 TC4 植入物中的金属离子析出,是提高 Ti 合金植入物服役安全性的关键。目前增材制造多孔 Ti 合金的阳极氧化行为研究报道尚不多见。Gulati 等人^[17]利用阳极氧化技术在 3D 打印 Ti 合金表面形成 TiO_2 膜层。该 3D 打印钛植入物成骨细胞的粘附力明显增强,阳极氧化可提高医用 Ti 合金的生物相容性,促进细胞粘附和生长。Decha-umphai 等人^[18]使用 SLM 制造出 TC4 骨植入物部件,再经热处理提高力学性能,降低结构性缺陷,再结合阳极氧化处理获得 TiO_2 纳米管阵列。打印态试样具有化学成分相似的 α 和 α' 结构,而热处理态试样具有化学成分不同的 α 和 β 结构。微观结构的化学成分不同将影响其电化学反应进程, β 结构比 α 结构更能促进 TiO_2 纳米管的生长,导致打印和热处理样品间 TiO_2 纳米管形貌存在差异,样品的扫描电子显微镜(SEM)图像见图 6。在后续退火过程中, TiO_2 纳米管由非晶态转变为锐钛矿相,导致 TiO_2 纳米管层强度增加,亲水性有所提高,有利于骨整合。



注:(a) 未热处理原始样;(b) 经退火后样品;(c) 经 950 °C 热处理样;(d) 热处理后再经退火试样。

图 6 阳极氧化表面 TiO_2 纳米管的 SEM 图像^[18]

Fig. 6 SEM images of TiO_2 nanotubes on anodized surface^[18]

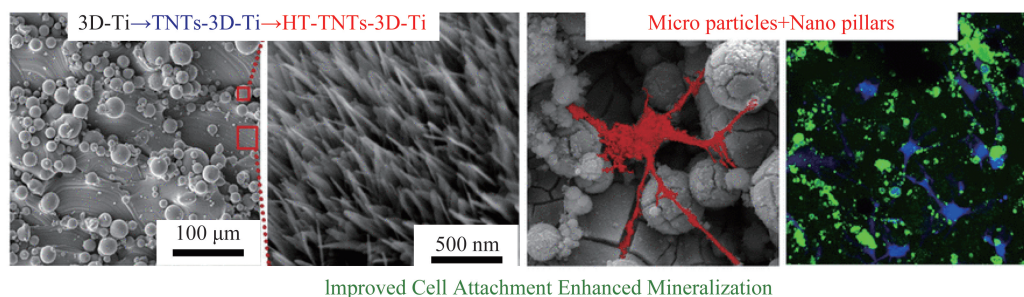


图 7 TC4 植入物的微纳拓扑结构^[19]

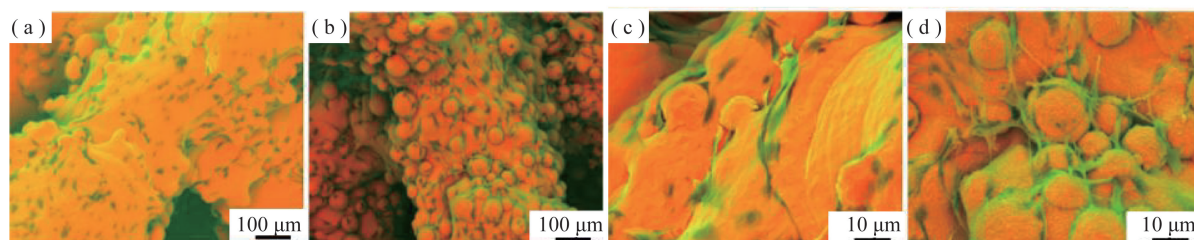
Fig. 7 Micro/nano topology of TC4 implant^[19]

研究人员通过调节植入物的表面形貌和微结构,增加表面积以利于提高细胞附着和骨整合能力。Ma-her 等人^[19]受到生物仿生多孔结构表面启示,结合 SLM 技术、电化学阳极氧化和水热(HT)等技术在 TC4 表面获得独特的微纳拓扑结构(图 7)。3D 打印的 Ti 合金表面有随机分散的微球结构,阳极氧化后形成垂直排列的阵列结构,HT 处理后表面覆盖上不同的纳米结构。所制备的 Ti 合金植入物能增强 SBF 的 HA 沉积。与对照样相比,正常人类成骨细胞样细胞对纳米/微观结构具有很强的粘附性,表现出更大的矿化倾向。由此构建的仿生结构 HT-TNTs-3D-Ti 表面的制造策略将为改善骨整合和提高抗菌性能提供新思维,促进新一代骨植入物的发展。3D 打印 Ti 合金植入物在骨科应用中具有巨大的潜力,能够避免应力屏蔽问题。然而 Ti 合金固有的生物惰性严重限制其在医学领域的应用。Liang 等人^[20]采用酸洗和阳极氧化处理 TC4 多孔植入物,用于提高其生物活性,并通过模拟体液浸泡试验评价其效果。经表面修饰后,多孔 Ti 表

面形成了微纳复合结构。在 SBF 中浸泡 2 周后多孔 TC4 植入物表面磷灰石的形成能力明显增强,生物活性得到了提高。但不同位置的表面结构存在明显差异,这与阳极氧化过程中表面电流密度的分布有直接相关性。阳极氧化技术能够提高 3D 打印制备的医用多孔植入物表面的生物活性。

2.2 微弧氧化改性

微弧氧化(MAO)是在电解液中通过高电压放电,在金属表面产生微弧放电现象,在表面形成一层陶瓷氧化膜。MAO 处理可以提高增材制造 Ti 合金耐腐蚀性、耐磨性和生物相容性等性能。对于 Ti 合金而言,通常选择外加载电压在 300~500 V 范围内,比阳极氧化所使用的电压要高一些。增材制造 Ti 合金植入物的生物惰性问题将增加其在体内服役过程中无菌性松动等手术失败风险。基于这一考虑,Ni 等^[21]利用 MAO 技术在 3D 打印多孔 TC4 支架表面构建微纳结构多孔涂层,涂层表面富含 TiO_2 和磷灰石,具有高 Ca/P 比,接近骨矿物相,生物相容性得到提高。经处理后的支架接触角更小,细胞存活状态良好,增殖和 ALP 活性更高,粘附状态变好,有利于促进骨整合(图 8)。



注:(a, c) 不同倍率下附着在 TC4 支架上的细胞;(b, d) 不同放大倍数下细胞粘附在 MAO 处理 TC4 支架上。

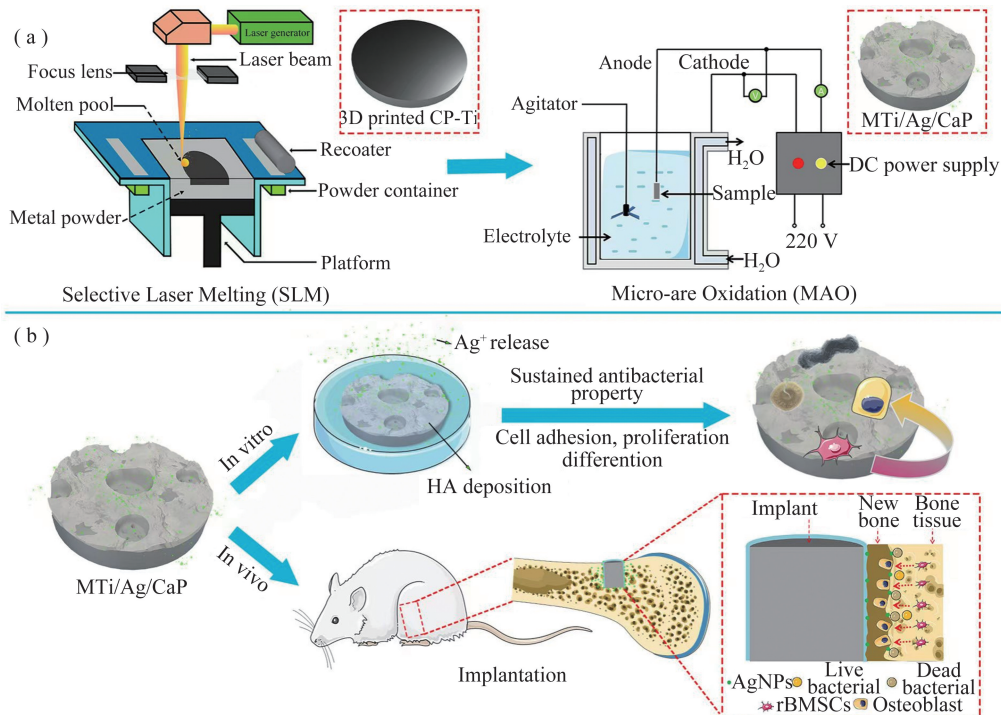
图 8 细胞培养 24 h 后 SEM 图^[21]

Fig. 8 SEM images after 24 h of cell culture^[21]

Tang 等人^[22]从改善植入物的生物惰性实现高效率的骨整合和高抗菌性的视角,提出了一步 MAO 法制备多功能钛植入物的增材制造技术(图 9)。该法获得的 MTi/Ag/CaP 植入物能有效消除和抑制细菌的粘附和增殖,具有优异的长期抗菌性能,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率在第一天可达 90% 以上,14 天后仍能维持在 70% 以上的有效抗菌水平。植入物 MTi/Ag/CaP 具有多孔分层结构,能促进细胞的粘附、增殖和分化,其表面粗糙度大且润湿性好,表现出优良的生物相容性。

项一侯等人^[23]研究 MAO 处理对 SLM 多孔 TC4 力学性能的影响及变化规律。经表面化学抛光和 MAO 处理后,多级多孔 TC4 表面 MAO 膜层的孔径大小与脉冲电压及氧化时间呈正相关,膜层厚度和膜层中的 Ca/P 原子比与氧化时间均呈现正相关关系,在 350 V 和 10 min 条件下制备的膜层最为均匀。在 SLM 成形过程中由于快速加热和冷却导致残余应力的产生,使得多孔 TC4 弹性模量减小。MAO 处理前后多孔 TC4 的压缩应力-应变曲线基本一致,两者的弹性模量和屈服强度均随相对密度的增加而提高。常煜等人^[24]利用 MAO 技术在 SLM-TC4 表面制备了含钙磷的生物陶瓷涂层,旨在提升 SLM-TC4 合金的生物活性。经 MAO 处理后,在 SLM-TC4 表面形成含有一定比例的 Ca/P,且与基体结合良好的涂层。随着负载电压升高,涂层厚度、Ca/P 含量和锐钛矿型 TiO_2 相含量均有所增加。与 SLM-TC4 基体相比,含涂层的材料具有更低的润湿角。经 SBF 模拟体液浸泡 35 天后,SLM-TC4 含 Ca/P 的涂层表面形成 HA 相。经 MAO 处理后,SLM-TC4 Ti 合金表面生物活性明显提升。目前关于增材制造 Ti 合金的 MAO 改性行为的研究尚不多见,如增材制造参数和 MAO 参数对终产品的影响作用和性能评价机制仍需深入研究。虽然 3D 打印技术能够控制多孔 Ti 合金的宏观结构,但多孔打印件表面微观组织形态难以精确控制。Xiu 等人^[25]利用 MAO 化工艺处理 3D 打印 TC4 多孔支架,在支架表面获得均匀的微孔 TiO_2 层和大量无定形磷酸钙。经 MAO 处理后,多孔 TC4 支架的磷灰石形成能力、细胞相容性和碱性磷酸酶活性显著提高。经 MAO 处理后支架的骨生长表现出一种接触成骨的模式,骨在支架的整个表面原位形成。经 MAO 处理支架的种植体表面通过含微孔的涂层与骨组织互锁,产生更强的骨/种植体界面。结合 3D 打印和 MAO 技术制造的多

孔 TC4 结构将为骨科应用中定制植入物部件的开发开辟新途径。



注:(a) 两层多孔分层结构 MTi/Ag/CaP 植入体制备示意图;(b) 植入物体外和体内生物表征流程图。

图 9 样品植入体制备示意图和生物表征流程图^[22]

Fig. 9 Schematic diagram of implant preparation for samples and flow charts of biological representations^[22]

2.3 电泳沉积改性

电泳沉积(EPD)是一种电化学过程,在电场作用下,使悬浮在电泳液中的带电粒子向电极移动并沉积在电极表面形成涂层。EPD 主要用于 Ti 合金表面沉积生物活性涂层,促进骨整合,提高植入物稳定性。Flesińska 等人^[26]利用 EPD 技术改性多孔钛表面,调整 EPD 过程可以控制壳聚糖涂层的厚度和形貌,电压升高使涂层变厚且出现孔隙,乙醇浓度增加会对涂层质量产生负面影响,导致涂层剥落。最佳条件(30 min/10 V)下可获得高质量涂层,无细胞毒性。Zhao 等^[27]通过 EPD 技术在 SLM Ti-Nb 合金网状结构上获得新型半透性涂层(图 10),被用于引导牙槽骨再生。网状 Ti-Nb 合金具有高强度和低弹性模量,通过 EPD 技术和冷冻干燥制备的 CSG/Dox 涂层具有良好的生物相容性,抑制成纤维细胞浸润。

为了降低 3D 打印钛植入物对细菌感

染的敏感性,Long 等人^[28]利用 EPD 技术制备了壳聚糖/ZnO 复合涂层,壳聚糖/ZnO 涂层较为均匀。复合涂层表面形貌较平坦,具有良好的亲水性和涂层附着力,腐蚀电流密度明显降低。优化 ZnO 浓度可以提高抗菌性能和降低细胞毒性,赋予复合涂层良好的耐腐蚀性和附着力。镀层释放出 Zn^{2+} 可提高羟基磷灰石的沉淀速率,提高生物活性。Wang 等人^[29]将 I 型胶原蛋白通过 EPD 技术负载在钛种植体表面,促进骨整合和骨再生。该研究发现了一种在 3D 打印的多孔钛、锌或镁表面上负载 I 型胶原蛋白的新技术,胶原纤维引导的纤维内矿化有助于增强 Ti 植入物的初始免疫反应和成骨潜能,EPD 与 IFM 联合使用可促进金属骨代

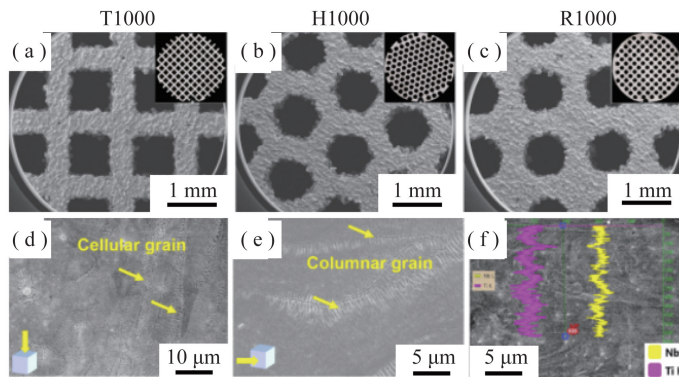


图 10 Ti-Nb 合金网片形貌及显微组织^[27]

Fig. 10 Morphology and microstructure of Ti-Nb alloy mesh^[27]

用品在引导骨再生中的应用。该方法通过稳定胶原蛋白层,平衡炎症反应创造有利于骨再生和愈合的仿生环境,提供了一种提高 Ti 种植体性能的有效策略。

2.4 水热合成改性

水热法是在密封压力容器中,以水为溶剂,在高温高压条件下进行化学反应,可在增材制造多孔 Ti 合金表面形成矿化涂层,促进骨生长。赵玉洁等人^[30]利用 SLM 技术打印多孔 TC4 支架,结合水热法获得含铜/锶离子的 HA 涂层。所设计的多孔支架具有骨小梁、X 型、四面体、菱形十二面体、均匀 Gyroid 结构和梯度 Gyroid 结构等不同类型的,尽管支架结构存在差异,但 TC4 支架的粗糙表面能为细胞粘附提供更多的粘附位点,赋予其良好生物相容性。制备的 X 型结构 TC4 多孔支架的力学性能最优,共掺杂铜和锶离子能赋予 X 型 TC4 多孔支架兼具抗菌和促进骨生长的双重作用。王中汉等人^[31]发现 3D 打印 Ti 合金支架孔隙率、孔隙尺寸、孔隙形状以及表面处理等参数对骨长入效果影响作用明显。合适的孔隙率和尺寸能促进支架内组织的氧供和血管生成;孔隙形状和表面处理则能调控支架内成骨细胞的黏附、增殖和分化等行为。Pei 等人^[32]采用改进的水热法在 3D 打印多孔钛笼内部构建出 HA 涂层。根据 qRT-PCR 和转录组结果,3D 打印一体化 HA/钛椎间笼有助于提高骨髓间充质干细胞的成骨分化能力。一体化钛/羟基磷灰石椎间笼设计,与典型的劈开式椎间笼/移植物椎间笼相比,表现出更好的骨组织长入和脊柱融合能力。该技术为复杂多孔结构植入体表面的 HA 涂层提供了一种有效的技术策略。

2.5 层层自组装改性

层层自组装(LBL)是基于静电相互作用交替地吸附上带相反电荷的聚电解质阴阳离子来获得多层膜的方法。LBL 通过改变自组装多层膜层数和聚电解质种类,实现多层膜的性质调控。利用 LBL 技术对修复骨缺损用途的生物支架进行改性,可以满足临床需求。王显宽等人^[33]采用电化学沉积和自组装技术协同作用在 3D 打印 Ti 合金表面制备出粘附蛋白/磷酸八钙/茶多酚的复合涂层。粘附蛋白和茶多酚能调控钙磷盐的形貌,能显著提高生物活性,引入茶多酚能进一步提升钙磷盐膜层的细胞分化诱导能力,促进成骨分化。吴小玉等人^[34]在 3D 打印多孔 Ti 表面构建聚多巴胺/酪蛋白磷酸肽(PDA/CPP)自组装复合涂层,提高其表面矿化性能。经矿化后的多孔结构支架被 HA 复合层包裹,表明 PDA/CPP 生物活性涂层的修饰不受结构形状限制。孙啸云等人^[35]制备出 3D 打印模块化多孔支架,使其模量介于皮质骨和松质骨之间,并在支架上构建出密度梯度分布的 QK 多肽。该支架能实现血管和新生骨组织向支架中心生长,解决临床中 3D 打印支架内部骨长入与骨整合性能差的问题。陈倩等人^[36]通过自组装模板法制备了介孔级生物活性玻璃(MBG),通过浸渍提拉法将 MBG 涂层结合到 3D 打印钛植入体上,提高生物活性。将锌、铜和银引入涂层中以赋予涂层抗菌性能。

3 结论

本文阐述了增材制造技术对 α 型、 β 型和 $\alpha + \beta$ 型三种 Ti 合金微观结构的影响及其研究进展,分析了 MAO、阳极氧化、EPD、水热合成和 LBL 等表面改性技术及其对提升 Ti 合金性能的作用。学者们围绕降低 Ti 合金模量、提高生物活性等关键问题开展工作。降低 Ti 合金模量主要从多孔分级结构和低模 β 合金设计的视角进行研究,而提高生物活性则从 Ti 合金的物化角度和生物化学技术途径实行表面改性,实现破损骨组织修复、功能调控和组织重建。积极探索材料拓扑结构的设计和多尺度微纳米表面形貌控制方法,调节细胞的生长行为。通过开发不同类型的增材制造技术,制备出具有不同孔隙结构的低模量 β 型 Ti 合金支架,满足骨修复需求。通过力学性能测试和生物学效应表征来全面评估植入物的综合性能,增材制造 Ti 合金为生物医学领域提供了一种最具潜力的新途径。

目前,增材制造 Ti 合金的研究已取得了长足的进步,但仍存在诸多问题亟待解决。未来的发展趋势如下:(1) 进一步优化 Ti 合金的成分设计和制备工艺,力争实现更为精确的微观结构调控,满足不同临床场景应用的需求。(2) 深入研究表面改性方法,提高 Ti 合金的耐腐蚀性和生物相容性,减少植入后并发症的产

生。(3) 加强对 Ti 合金在人体或动物体内复杂体液生理环境中的综合性能研究,包括长期体内稳定性与周围组织的键合相互作用等,尤其是 Ti 合金的表面属性与肌体界面之间的微观作用机制仍需进一步深入研究,确保其在后续临床运用中的服役安全性。(4) 结合先进的检测技术和模拟方法,如高分辨率成像技术和模拟仿真分析等,更深入揭示 Ti 合金与骨组织间的作用机制,为医用 Ti 合金的高性能设计和智能制造提供试验依据。(5) 针对目前更高级拓扑结构植入体基于电化学的改性问题将深入研究,努力提高植入体改性涂层的形貌、厚度以及粗糙度的可控性。

参 考 文 献

- [1] ROEGNITZ A, HAEGER A. The tribological behaviour of titanium alloys suitable for dental implants: a short review[J]. *Current Directions in Biomedical Engineering*, 2024, 10(4): 530-534.
- [2] LU L L, ZHANG Y M, SONG K X, et al. Structural characterization and nanoscale strain field analysis of α/β interface layer of a near α titanium alloy[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2021, 10(1): 1197-1207.
- [3] SHI R P, CHOUDHURI D, KASHIWAR A, et al. α phase growth and branching in titanium alloys[J]. *Philosophical Magazine*, 2021, 102(5): 389-412.
- [4] QIU C L, CHEN X. Dislocation network mediated grain boundary engineering in an additively manufactured titanium alloy[J]. *Materials Research Letters*, 2024, 12(11): 797-805.
- [5] BERMINGHAM M J, NICASTRO L, KENT D, et al. Optimising the mechanical properties of Ti-6Al-4V components produced by wire arc additive manufacturing with post-process heat treatments[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 753: 247-255.
- [6] GOU J, SHEN J Q, HU S S, et al. Microstructure and mechanical properties of as-built and heat-treated Ti-6Al-4V alloy prepared by cold metal transfer additive manufacturing[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, 42: 41-50.
- [7] 王益可, 李仁花, 陈玉华, 等. 电弧增材制造 TC4 微观组织调控及力学性能研究[J]. *精密成形工程*, 2024, 16(11): 135-143.
- [8] BAUFELD B, BIEST O V, GAULT R. Additive manufacturing of Ti-6Al-4V components by shaped metal deposition: microstructure and mechanical properties[J]. *Materials & Design*, 2010, 31: S106-S111.
- [9] ARTAZA T, SUAREZ A, VEIGA F, et al. Wire arc additive manufacturing Ti₆Al₄V aeronautical parts using plasma arc welding: analysis of heat-treatment processes in different atmospheres[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(6): 15454-15466.
- [10] ZHOU Y F, QIN G K, LI L, et al. Formability, microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V deposited by wire and arc additive manufacturing with different deposition paths[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 772: 138654.
- [11] BERMINGHAM M J, KENT D, ZHAN H, et al. Controlling the microstructure and properties of wire arc additive manufactured Ti-6Al-4V with trace boron additions[J]. *Acta Materialia*, 2015, 91: 289-303.
- [12] Lai M J, Tasan C C, RAABE D. Deformation mechanism of ω -enriched Ti-Nb-based gum metal: dislocation channeling and deformation induced ω - β transformation[J]. *Acta Materialia*, 2015, 100: 290-300.
- [13] HAFEEZ N, LIU J, WANG L Q, et al. Superelastic response of low-modulus porous beta-type Ti-35Nb-2Ta-3Zr alloy fabricated by laser powder bed fusion[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 34: 101264.
- [14] HAFEEZ N, LIU S F, LU E Y, et al. Mechanical behavior and phase transformation of β -type Ti-35Nb-2Ta-3Zr alloy fabricated by 3D printing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 790: 117-126.
- [15] ZHAO D L, HAN C J, LI J J, et al. In situ fabrication of a titanium-niobium alloy with tailored microstructures, enhanced mechanical properties and biocompatibility by using selective laser melting[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, 111: 110784.
- [16] 李海涛, 齐敏, 陈冬梅, 等. 激光增材制造近 β 钛合金显微组织与力学性能研究[J]. *材料开发与应用*, 2024, 39(1): 30-37.
- [17] GULATI K, PRIDEAUX M, KOGAWA M, et al. Anodized 3D-printed titanium implants with dual micro-and nano-scale topography promote interaction with human osteoblasts and osteocyte-like cells[J]. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 2017, 11(12): 3313-3325.
- [18] DECHA-UMPHAI D, CHUNATE H T, PHETRATTANARANGSI T, et al. Effects of post-processing on microstructure and adhesion strength of TiO₂ nanotubes on 3D-printed Ti-6Al-4V alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 421: 127431.
- [19] MAHER S, WIJENAYAKA A R, LIMA-MARQUES L, et al. Advancing of additive-manufactured titanium implants with bioinspired micro-to nanotopographies[J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2021, 7(2): 441-450.
- [20] LIANG C Y, JIANG X J, JI R L, et al. Preparation and surface modification of 3D printed Ti-6Al-4V porous implant[J]. *Rare Metals*,

2021, 40: 1164-1172.

- [21] NI R H, JING Z H, XIONG C N, et al. Effect of micro-arc oxidation surface modification of 3D-printed porous titanium alloys on biological properties[J]. *Annals of Translational Medicine*, 2022, 10(12): 710.
- [22] TANG J C, WU Z Z, YAO X Y, et al. From bio-inertness to osseointegration and antibacterial activity: a one-step micro-arc oxidation approach for multifunctional Ti implants fabricated by additive manufacturing[J]. *Materials & Design*, 2022, 221: 110962.
- [23] 项一侯, 唐立威, 王景辉, 等. 微弧氧化对选区激光熔化多孔 $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ 力学性能的影响[J]. *表面技术*, 2024, 53(13): 84-95.
- [24] 常煜, 赵国瑞, 闫星辰, 等. 选区激光熔化成形 $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ 合金微弧氧化生物活性膜层的制备、结构及性能[J]. *表面技术*, 2019, 48(2): 100-108.
- [25] XIU P, JIA Z J, LV J, et al. Tailored surface treatment of 3D printed porous $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ by microarc oxidation for enhanced osseointegration via optimized bone in-growth patterns and interlocked bone/implant interface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(28): 17964-17975.
- [26] FLESINSKA J, SZKLARSKA M, MATULA I, et al. Electrophoretic deposition of chitosan coatings on the porous titanium substrate[J]. *Journal of Functional Biomaterials*, 2024, 15(7):190.
- [27] ZHAO D L, DONG H R, NIU Y T, et al. Electrophoretic deposition of novel semi-permeable coatings on 3D-printed Ti-Nb alloy meshes for guided alveolar bone regeneration[J]. *Dental Materials*, 2022, 38(2): 431-443.
- [28] LONG S, WANG X, JING Y W, et al. Enhanced surface antimicrobial, biocompatible and mechanical properties of 3D printed titanium alloys by electrophoretic deposition of chitosan/ ZnO [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2025, 245: 114274.
- [29] WANG M, JIANG M Q, WANG Q, et al. An in vitro bioinspired approach to enhance the bioactivity of titanium implants via electrophoretic deposition and biomimetic mineralization of type I collagen[J]. *Biomaterials Advances*, 2025, 167: 214110.
- [30] 赵玉洁. 金属 3D 打印多孔结构表面铜锆羟基磷灰石涂层的构建及骨长入性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
- [31] 王中汉, 王辰宇, 刘贺, 等. 3D 打印钛合金孔隙支架骨长入影响因素的分析[J]. *中国组织工程研究*, 2016, 20(52): 7821-7828.
- [32] PEI X, WANG L, WU L, et al. In-situ synthesized hydroxyapatite whiskers on 3D printed titanium cages enhanced osteointegration in a goat spinal fusion model[J]. *Materials & Design*, 2023, 233: 112270.
- [33] 王显宽. 3D 打印医用多孔钛表面改性及性能优化研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2022.
- [34] 吴小玉. 3D 打印多孔结构钛基植入体表面改性研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2019.
- [35] 孙啸云. 具有多肽双向梯度接枝表面的 3D 打印多孔金属支架在骨修复中的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2023.
- [36] 陈倩. 3D 打印多孔钛支架表面抗菌活性涂层的制备及性能研究[D]. 广州: 暨南大学, 2022.

(责任编辑:蒲锡鹏)