

3D 打印 Ti-6Al-4V 钛合金表面纳米孔洞制备技术

王培, 李少龙, 张长伟, 罗倩

(西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘要: **目的** 通过 3D 打印技术制得钛合金, 并构建出微米级多孔粗糙表面, 再通过阳极氧化表面处理技术在微米级多孔粗糙表面构建出纳米级结构。**方法** 首先, 通过高压水处理与酸蚀处理相结合的方法, 对 3D 打印钛合金表面进行前处理, 去除不良结合的球形粉末颗粒, 降低 3D 打印钛合金表面的粗糙度及各向异性。然后, 通过阳极氧化处理, 在 3D 打印钛合金表面制备出具有纳米级孔洞的 TiO_2 类骨膜层。**结果** 3D 打印钛合金表面存在较大的各向异性, 导致后续的电化学过程中电场放电不均匀, 形成的 TiO_2 类骨膜层稳定性差, 而阳极氧化的前处理方法可有效解决这些问题。此外, 纳米多孔结构抑制了阳极氧化处理中不稳定放电现象的发生, 保证了膜层表面颜色的均匀性, 且使膜层与钛或钛合金结合牢固, 可在 3D 打印钛合金表面构建纳米级膜层结构。**结论** 该工艺方法制备的 3D 打印钛合金表面膜层的成膜速率和稳定性较好, 膜层呈三维网状结构, 大孔内附有小孔。该结构有利于细胞在其表面更好地粘附、分化和增殖, 是理想的医用植入材料。

关键词: 3D 打印; Ti-6Al-4V; 阳极氧化; 纳米结构; TiO_2 类骨膜层

中图分类号: TG146.2; TB39 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)09-0128-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.09.012

The Preparation of Nano-pore on Ti-6Al-4V Titanium Alloy Surface by 3D Printing

WANG Pei, LI Shao-long, ZHANG Chang-wei, LUO Qian

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

ABSTRACT: Micron-level porous rough surface was firstly constructed on the surface of titanium alloy by 3D-printing technology, and then nano-level structure was constructed on the micron-level porous rough surface by surface technology. Firstly, the surface of 3D-printed titanium alloy was pretreated by the combination of high pressure water treatment and acid etching treatment to remove the spherical powder particles with bad bonding and reduce the surface roughness and anisotropy of 3D-printed titanium alloy. Then, through anodic oxidation treatment, TiO_2 periosteum layer with nanoscale holes was prepared on the surface of 3D-printed titanium alloy. This preparation method solves the problems of large anisotropy on the surface of 3D printed titanium alloy, which leads to uneven electric field discharge in the subsequent electrochemical process and poor stability of TiO_2 -like periosteum layer formation. The occurrence of unstable discharge in anodic oxidation treatment is

收稿日期: 2021-04-04; 修订日期: 2021-07-21

Received: 2021-04-04; Revised: 2021-07-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51701165); 陕西省重点研发计划 (2020GY-283)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51701165) and Key Research and Development Program of Shaanxi Province (2020GY-283)

作者简介: 王培 (1984—), 女, 硕士, 工程师, 主要从事稀有金属材料表面处理的应用研究。

Biography: WANG Pei (1984—), Female, Master, Engineer, Research focus: application on surface treatment of rare metal materials.

引文格式: 王培, 李少龙, 张长伟, 等. 3D 打印 Ti-6Al-4V 钛合金表面纳米孔洞制备技术[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 128-133.

WANG Pei, LI Shao-long, ZHANG Chang-wei, et al. The preparation of nano-pore on Ti-6Al-4V titanium alloy surface by 3D printing[J]. Surface technology, 2021, 50(9): 128-133.

inhibited, the surface color of the film is uniform, and it is firmly combined with titanium or titanium alloy. Thus, the nano-layer structure of 3D printed titanium alloy micro-surface is constructed. As a result, the film formation rate and stability of 3D-printed titanium alloy surface film prepared by this process are good, it's a three-dimensional network, there are small holes in the big hole, the structure is conducive to cell adhesion, differentiation and proliferation on its surface, and is an ideal medical implant material.

KEY WORDS: 3D printing; Ti-6Al-4V; anodic oxidation; nanostructure; TiO₂ periosteum layer

钛是一种常见的生物医用材料,因其优异的力学性能、良好的生物相容性和低廉的成本,在牙科和骨科种植体中得到广泛的应用^[1-3]。而与大多数金属一样,由于其具有生物惰性,不能与天然骨组织形成充分的骨结合,导致骨整合不良,植入失败的案例仍然频繁发生^[4-5]。因此,对种植体进行表面修饰以增强其生物相容性,成为人们广泛关注的课题。天然骨的结构层次复杂,由宏观、微观和纳米尺度的组织组成,所以从仿生的角度来看,具有微纳米表面形貌的种植体在增强骨整合方面具有巨大的潜力。目前,研究人员已经提出了多种方法或多种方法的组合,如使用超声喷丸^[6-8]、激光处理^[9-10]、等离子喷涂^[11-15]、离子注入^[16-18]、碱热处理^[19-22]、酸刻蚀^[23-24]和电化学刻蚀^[25-29]等方法,来改善钛的表面性质,除可获得良好的表面形貌外,还可以获得良好的亲水性,有效地促进细胞或骨组织生长。

3D 打印技术具有良好的优势,但打印出来的钛部件,其表面质量远不满足植入材料的要求。在熔化过程中,能量束扫描路径附近过量的钛粉会产生部分烧结,冷却后,在基体上不可避免地会附着刚性残留物。任何残留的粉末从基体中分离,并进一步循环到体液系统中,都会危害健康。有报道称,钛粉可导致骨吸收和骨溶解^[30]。这种担忧也是这种新型种植体制造技术引入临床应用中主要面临的问题之一。因此,3D 打印后,再进行表面修饰的后处理是必要的。后处理可以去除基底上残留的粉末,构建适宜的表面形貌,改善种植材料的骨整合效果。

本文提出了一种专门用于 3D 打印 Ti-6Al-4V 植入体表面改性的新方法。针对 3D 打印 Ti-6Al-4V 植入体的宏观特征,设计了一种纳米多孔形貌对其进行修饰。采用激光快速成形技术制备了 Ti-6Al-4V 植入体,并对其进行高压水冲洗、酸蚀和阳极氧化处理,在其表面构建了分层的纳米级多孔 TiO₂ 类骨膜层结构。

1 实验

1.1 3D 打印 Ti-6Al-4V 钛合金的制备

首先,利用激光束对印刷床进行预热,将直径为 45~106 μm 的 Ti-6Al-4V 球形粉末铺在印刷床上,在可控真空环境下,进行激光束逐层扫描(为了防止氧化,采用高纯氮气作为调节气体),制备尺寸为 10 mm×

10 mm×1 mm 的正方形或 $\phi 10$ mm×1 mm 的圆形薄片,通过 3D 打印技术构建微米级多孔粗糙表面。采用压强为 0.8 MPa 的高压水冲洗薄片 5~10 min 后,将其放入 $V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=1:3:10$ 的溶液中,腐蚀 4~6 min,直至表面光亮,然后将试样置于无水乙醇和去离子水中,分别超声清洗 10 min。

采用电化学阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米级孔洞表面。将试样置于 60 ℃ 的 5 mol/L NaOH 溶液中,采用直流稳压电源,其中,3D 打印 Ti-6Al-4V 试样片作为阳极,Cu 电极作为阴极,两电极平衡放置,距离保持 5 cm。取出试样,经去离子水冲洗 30 s,随后放置于 60 ℃ 恒温干燥箱中干燥,备用。

1.2 测试表征

通过 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE)对纳米多孔层的物相进行分析。使用钨灯丝扫描电镜(JSM-6460)对纳米多孔层的组织形貌、微区成分进行测试。用金相显微镜(PMG3)观察纳米多孔层的显微组织。采用接触角测试仪,通过静滴法(温度 25 ℃,湿度 50%)测量蒸馏水与样品表面之间的接触角。

2 前处理及表面特征分析

高压水可以将试样表面未完全熔化且结合不良的钛合金球形粉末颗粒冲洗掉,保证了后续制备的 TiO₂ 纳米多孔层与基体间良好的结合性。图 1 为经高压水冲洗后 3D 打印 Ti-6Al-4V 合金试样的表面宏观形貌,可以观察到,其表面粗糙且致密度低,存在一定数量的微米级孔洞,凹凸不平。

由于 3D 打印制备的材料表面粗糙度大且存在各向异性,会导致后续电化学过程中的电场放电不均匀,使制备的 TiO₂ 纳米多孔膜层稳定性差,如表面颜色不均匀、孔洞尺寸大等问题,因此不能直接在 3D 打印材料表面制备出理想的纳米级结构。研究发现^[31],对 3D 打印表面进行酸蚀,可以较好地解决该问题,但是不同的酸蚀配方、温度和时间对其影响也不同。

图 2 为常温下经混合酸液($V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=1:3:10$)处理不同时间的试样的金相形貌。从图中可以看出,随着处理时间增加,试样表面形貌发生显著变化。图 2a 为原始组,未经酸处理,表面存在镶嵌态的球形粉末;在酸处理 2 min 时,试样表

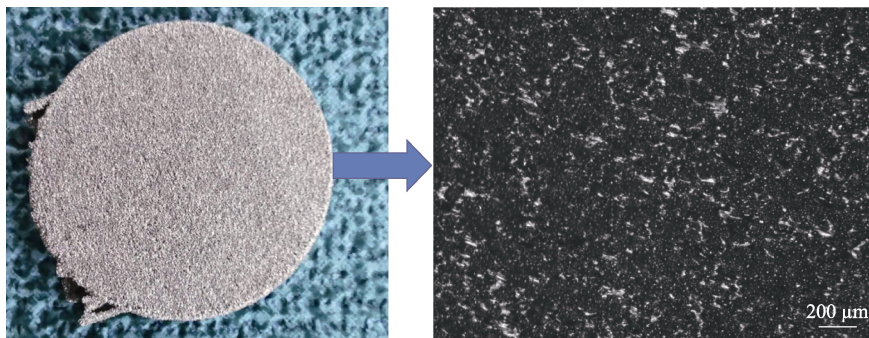


图1 高压水冲洗后的3D打印钛合金试样片宏观照片

Fig.1 Macro photo of 3D printed titanium alloy specimen after high pressure water washing

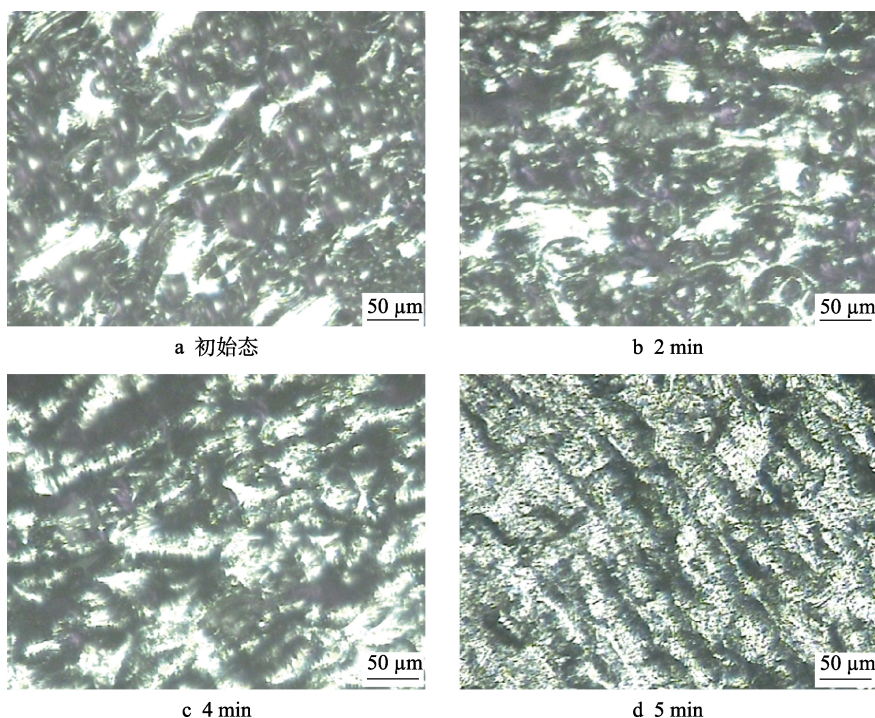


图2 3D打印Ti-6Al-4V钛合金试样片经不同时间酸处理后的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of 3D-printed Ti-6Al-4V titanium alloy samples treated with acid at different times: a) the original

面尚保留部分原始形貌,但部分凸起颗粒已开始被腐蚀(图2b);酸处理4 min后,凸起颗粒已被完全腐蚀,表面出现大量沟壑,但沟壑边界不清晰(图2c);酸处理5 min后,表面较为光滑,沟壑边界清晰,且变得更细小,沟壑沿某一方向延展,出现清晰的台阶形貌。

混合酸液处理使3D打印Ti-6Al-4V试样表面宏观粗糙度降低,材料表面的一致性增强。从微观上看,其凹凸不平的尺度由微米级向纳米级转变,比表面积增加显著,材料表面的水接触角 $<5^\circ$,亲水性增加。

实验发现,酸处理时间显著影响了后续 TiO_2 纳米多孔膜层的稳定性。酸处理时间过短,后续电化学放电均匀性差,孔洞尺寸差距较大,且膜层表面颜色不一致;酸处理时间过长,3D打印试样材料的粗糙度降低显著,与常规钛合金一样,丢失了微米级多孔

粗糙表面特性,导致亲水性降低,后续氧化膜层的生物活性降低。

已有的研究表明^[32],微米级的结构能够增强材料与骨组织的机械结合,调节骨细胞的迁移和生长。而纳米结构能够促进细胞的粘附、分化和基因表达。相对单一的微米或纳米结构,微纳双级结构可以表现出协同效应,使材料具有更加优异的生物相容性。研究发现,混合酸处理时间达到4~5 min后,试样在后续阳极氧化中的成膜速率更快,稳定性更好。

3 表面纳米化

3.1 阳极氧化的基本工艺

采用高精度直流电源,将前处理的3D打印Ti-6Al-4V钛合金试样作为阳极,在5 mol/L的NaOH

电解液中进行阳极氧化, 溶液温度为 50~60 ℃。通过设定电压或电流, 在试样表面制备出呈纳米多孔态的生物活性膜层。通过调节电解液浓度、电压、电流、处理时间, 实现对孔径大小的控制。

3.2 纳米膜层的成分分析

由图 3 可见, 阳极氧化后, 纳米多孔膜层表面出现了 Na 元素和 O 元素, 表明钛表面生成了某种新的物相。结合化学反应方程分析结果, 认为 NaOH 碱处理后, 样品表面生成了 TiO_2 和 Na_2TiO_3 。钛合金表面由于生成了水合钛酸钠等新相, 因而平整度降低, 粗糙度增加, 表面能增大。但是如果处理液浓

度过高, 或者处理时间过长, 会形成较厚的 Na_2TiO_3 溶胶层, 反而会导致粗糙度减小, 表面能降低。因此, 阳极氧化工艺对后续的纳米膜的生物性能影响显著。

为了进一步发掘阳极氧化热碱处理的潜力, 研究者通常会在阳极氧化后, 对试样表面进行后处理, 如在 600 ℃ 保温热处理一段时间, 使其相成分变为稳定的金红石型 TiO_2 。纳米孔洞的吸附能力较强, 吸附物对成膜颜色和生物活性有影响, 采用稀酸长时间浸泡, 可以完全去除植入体附着的钠, 甚至能够去除深孔内残留的钠, 从而使阳极氧化制备的多孔钛植入物具有更好的生物活性和成骨诱导能力^[21]。

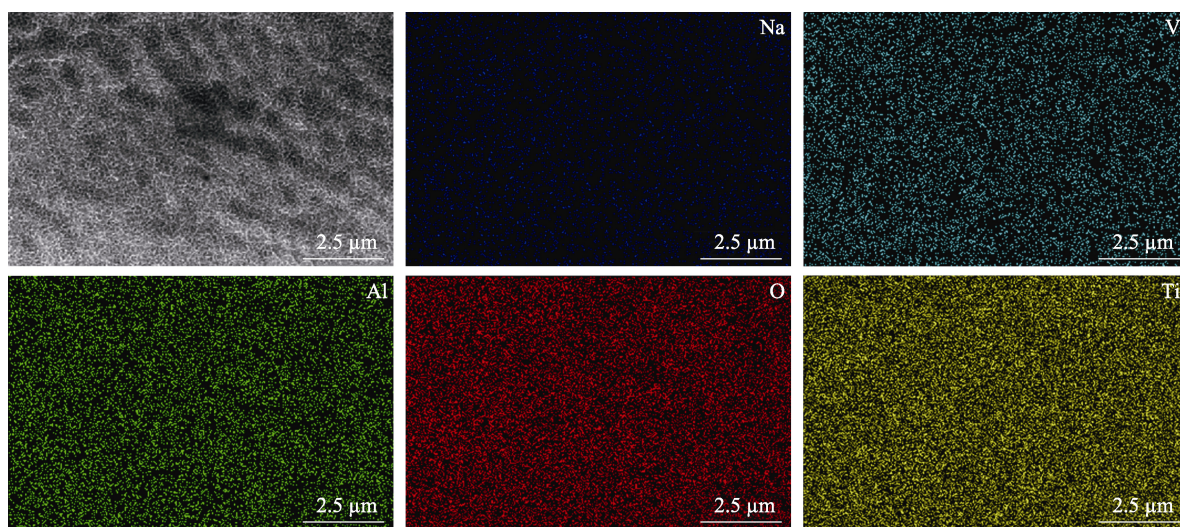


图 3 阳极氧化处理后试样的 EDS 面扫描
Fig.3 EDS surface scanning of anodized samples

3.3 纳米膜层的形成机理

经上述阳极氧化处理, 在试样表面制备出含立体网孔结构的纳米多孔膜层 (图 4), 且网孔结构分布均匀。表面孔洞为多层结构, 大孔内附有小孔且交错连接, 除去 3D 打印本身存在的间隙, 膜层表面没有产生裂纹等缺陷。纳米多孔膜层表面孔壁呈纤维状, 表现为高度互穿的网络结构, 此时, 材料的表面为接

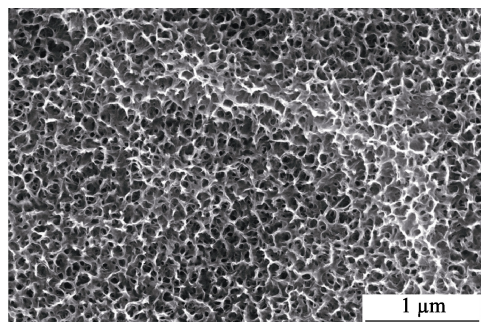


图 4 阳极氧化处理后试样的 SEM 形貌
Fig.4 SEM photos of anodized samples

触角接近 0° 的超亲水表面, 可更多更快地吸附血液中的多种蛋白质成分, 促进骨整合, 提高种植修复的速率和成功率, 可以作为医用植入体。

阳极氧化反应的条件不同, 会得到形态各异的氧化钛膜层结构。实验中发现, 单位时间内对试样的外加能量密度过大, 会导致形成的纳米孔洞结构不稳定。因此, 通常采用恒定电压 ($\leq 35 \text{ V}$) 法制备出稳定的纳米阳极氧化钛孔洞。研究表明^[33], 阳极氧化膜的生长过程是一个膜生成与溶解的竞争过程。氧化初期, 形成的氧化膜与基体存在体积差异, 导致膜层产生很大的应力, 氧化电流会击穿薄弱处, 形成原始孔的胚胎。随着氧化时间延长, 电场强度在孔的径向和轴向都有分强度, 径向分量促进孔直径不断扩大, 轴向分量促进孔道向金属基体内部延伸, 当局部能量积累达到临界值时, 径向的溶解作用使相邻的两个小孔发生合并, 轴向的溶解会导致孔洞出现崩塌, 因而形成了特有的纳米级多层孔洞结构 (如图 4)。随着氧化过程的持续推进, 纳米多孔结构会逐渐消失, 氧化产物大量的产生会形成如图 5 所示的熔盐堆积态平面, 且孔洞量变少, 尺寸增加。

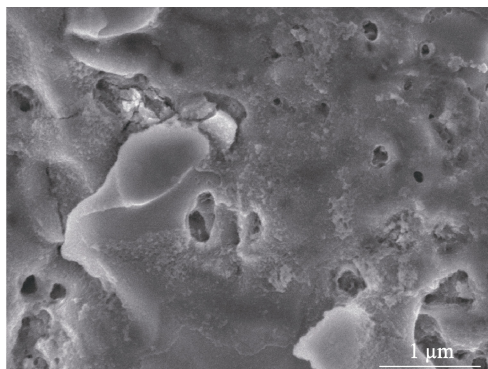


图5 阳极氧化处理过长时间试样的SEM形貌

Fig.5 SEM photos of samples that have been anodized for a long time

4 结论

1) 通过3D打印技术构建出微米级多孔粗糙表面,再通过阳极氧化技术在微米级多孔粗糙表面构建出纳米级结构,以充分发挥微纳结构的生物优点。

2) 由于3D打印制备的材料表面粗糙度较大且存在各向异性,会导致后续的电化学过程中电场放电不均匀,形成的 TiO_2 纳米多孔膜层稳定性差,采用高压水处理+酸蚀处理可以较好地解决该问题。

3) 阳极氧化反应的条件不同,会得到形态各异的氧化钛膜层结构。氧化初期,形成了特有的纳米级多层孔洞结构。随着氧化过程的持续推进,纳米多孔结构消失,氧化产物呈堆积态覆盖表面,且孔洞量变少,尺寸增加。

参考文献:

- [1] CAI Hong. Application of 3D printing in orthopedics: Status quo and opportunities in China[J]. Annals of translational medicine, 2015, 3(S1): 12.
- [2] SHAOKI A, XU Jia-yun, SUN Hai-peng, et al. Osseointegration of three-dimensional designed titanium implants manufactured by selective laser melting[J]. Biofabrication, 2016, 8(4): 045014.
- [3] WANG Gui-sen, WAN Yi, REN Bing, et al. Bioactivity of micropatterned TiO_2 nanotubes fabricated by micro-milling and anodic oxidation[J]. Materials science and engineering: C, 2019, 95: 114-121.
- [4] WANG Gui-sen, WAN Yi, REN Bing, et al. Surface functionalization of micro/nanostructured titanium with bio-active ions to regulate the behaviors of murine osteoblasts[J]. Advanced engineering materials, 2017, 19(11): 1700299.
- [5] SPRIANO S, YAMAGUCHI S, BAINO F, et al. A critical review of multifunctional titanium surfaces: New frontiers for improving osseointegration and host response, avoiding bacteria contamination[J]. Acta biomaterialia, 2018, 79: 1-22.
- [6] 陈涵悦, 付天琳, 高岩. 喷丸工艺对TC4钛合金梯度纳米晶结构的作用规律[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 214-221.
CHEN Han-yue, FU Tian-lin, GAO Yan. Effect of shot peening parameters on the gradient nanocrystalline structure of TC4 titanium alloy[J]. Surface technology, 2020, 49(5): 214-221.
- [7] LIU Y G, LI H M, LI M Q. Characterization of surface layer in TC17 alloy treated by air blast shot peening[J]. Materials & design, 2015, 65: 120-126.
- [8] LIU Y G, LI M Q, LIU H J. Surface nanocrystallization and gradient structure developed in the bulk TC4 alloy processed by shot peening[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 685: 186-193.
- [9] BRÄNEMARK R, EMANUELSSON L, PALMQUIST A, et al. Bone response to laser-induced micro- and nano-size titanium surface features[J]. Nanomedicine: nanotechnology, biology and medicine, 2011, 7(2): 220-227.
- [10] TSUKAMOTO M, ASUKA K, NAKANO H, et al. Periodic microstructures produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate[J]. Vacuum, 2006, 80(11-12): 1346-1350.
- [11] FOMIN A, FOMINA M, KOSHURO V, et al. Structure and mechanical properties of hydroxyapatite coatings produced on titanium using plasma spraying with induction preheating[J]. Ceramics international, 2017, 43(14): 11189-11196.
- [12] FILIAGGI M J, COOMBS N A, PILLIAR R M. Characterization of the interface in the plasma-sprayed HA coating/Ti-6Al-4V implant system[J]. Journal of biomedical materials research, 1991, 25(10): 1211-1229.
- [13] SPIVAK J M, RICCI J L, BLUMENTHAL N C, et al. A new canine model to evaluate the biological response of intramedullary bone to implant materials and surfaces[J]. Journal of biomedical materials research, 1990, 24(9): 1121-1149.
- [14] SINGH H, SINGH S, PRAKASH C. Experimental investigation and parametric optimization of HA- TiO_2 plasma spray coating on β -phase titanium alloy[J]. Materials today: Proceedings, 2020, 28: 1340-1344.
- [15] YIGIT O, DIKICI B, SENOCAK T C, et al. One-step synthesis of nano-hydroxyapatite/graphene nanosheet hybrid coatings on Ti6Al4V alloys by hydrothermal method and their in-vitro corrosion responses[J]. Surface and coatings technology, 2020, 394: 125858.
- [16] MEIRELLES L, UZUMAKI E T, LIMA J H C, et al. A novel technique for tailored surface modification of dental implants—A step wise approach based on plasma immersion ion implantation[J]. Clinical oral implants research,

- 2013, 24(4): 461-467.
- [17] JIN Guo-dong, QIN Hui, CAO Hui-liang, et al. Synergistic effects of dual Zn/Ag ion implantation in osteogenic activity and antibacterial ability of titanium[J]. *Biomaterials*, 2014, 35(27): 7699-7713.
- [18] RAFIEERAD A R, BUSHROA A R, NASIRI-TABRIZI B, et al. Simultaneous enhanced antibacterial and osteoblast cytocompatibility performance of Ti6Al7Nb implant by nano-silver/graphene oxide decorated mixed oxide nanotube composite[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 360: 181-195.
- [19] SALEMI H, BEHNAMEGHADER A, AFSHAR A, et al. Biomimetic synthesis of calcium phosphate materials on alkaline-treated titanium[C]// 29th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society. Lyon: IEEE, 2007: 5853-5856.
- [20] UCHIDA M, KIM H M, KOKUBO T, et al. Effect of water treatment on the apatite-forming ability of NaOH-treated titanium metal[J]. *Journal of biomedical materials research*, 2002, 63(5): 522-530.
- [21] TAKEMOTO M, FUJIBAYASHI S, NEO M, et al. Osteoinductive porous titanium implants: Effect of sodium removal by dilute HCl treatment[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(13): 2682-2691.
- [22] CHEN Xin, ZHU Rui-fu, GAO Han, et al. A high bioactive alkali-treated titanium surface induced by induction heat treatment[J]. *Surface and coatings technology*, 2020, 385: 125362.
- [23] ZHANG Rui, WAN Yi, AI Xing, et al. Preparation of micro-nanostructure on titanium implants and its bioactivity[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(4): 1019-1024.
- [24] LAN Guo-bo, LI Mei, TAN Ying, et al. Promoting bone mesenchymal stem cells and inhibiting bacterial adhesion of acid-etched nanostructured titanium by ultraviolet functionalization[J]. *Journal of materials science & technology*, 2015, 31(2): 182-190.
- [25] SUCHANEK K, HAJDYLA M, MAXIMENKO A, et al. The influence of nanoporous anodic titanium oxide substrates on the growth of the crystalline hydroxyapatite coatings[J]. *Materials chemistry and physics*, 2017, 186: 167-178.
- [26] FOJT J, FILIP V, JOSKA L. On the increasing of adhesive strength of nanotube layers on beta titanium alloys for medical applications[J]. *Applied surface science*, 2015, 355: 52-58.
- [27] WANG H R, LIU F, ZHANG Y P, et al. Preparation and properties of titanium oxide film on NiTi alloy by micro-arc oxidation[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(13): 5576-5580.
- [28] YAO Z Q, IVANISENKO Y, DIEMANT T, et al. Synthesis and properties of hydroxyapatite-containing porous titania coating on ultrafine-grained titanium by micro-arc oxidation[J]. *Acta biomaterialia*, 2010, 6(7): 2816-2825.
- [29] OHTSU N, HIRANO Y, YAMAGUCHI K, et al. Surface characteristics, Ni ion release, and antibacterial efficacy of anodized NiTi alloy using HNO₃ electrolyte of various concentrations[J]. *Applied surface science*, 2019, 492: 785-791.
- [30] ZHAO Yun-peng, WEI Jian-lu, TIAN Qing-yun, et al. Progranulin suppresses titanium particle induced inflammatory osteolysis by targeting TNF α signaling[J]. *Scientific reports*, 2016, 6: 20909.
- [31] 葛永梅. 医用纯钛表面纳米膜层的制备及其生物性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- GE Yong-mei. Preparation and properties of nano-porous film on pure medical titanium[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [32] STEVENS M M, GEORGE J H. Exploring and engineering the cell surface interface[J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1135-1138.
- [33] 陶海军, 陶杰, 王玲, 等. 纯钛及其合金表面纳米多孔 TiO₂ 膜的制备研究[J]. *南京航空航天大学学报*, 2005, 37(5): 597-602.
- TAO Hai-jun, TAO Jie, WANG Ling, et al. Fabrication of nano-porous TiO₂ films on pure titanium and its alloy[J]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2005, 37(5): 597-602.