

· 特邀综述 ·

激光粉末床熔融制备金属骨植入物

尹洪兆^{1,2}, 秦瑜^{1,2}, 温鹏^{1,2*}, 郑玉峰^{3**}, 田耘^{4***}

¹清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084;

²清华大学机械工程系, 北京 100084;

³北京大学工学院材料科学与工程系, 北京 100871;

⁴北京大学第三医院骨科, 北京 100191

摘要 激光粉末床熔融(L-PBF)能够精确高效地制备复杂结构,适用于目前主流的医用金属材料,可赋予骨科植入物定制化的宏观微观结构,快速响应个性化的临床治疗需求,最大程度地适应骨缺损部位的生理环境并加快骨修复重建进程。本文从生物材料、结构设计和制造工艺角度出发,全面评述了激光粉末床熔融制备金属骨科植入物的发展现状,重点对钛合金和钽合金等不可降解金属以及镁合金和锌合金等可降解金属的激光粉末床熔融工艺特性及力学性能进行了比较分析,并对该技术在骨科植入物制备领域的未来发展进行了展望。

关键词 激光技术; 激光粉末床熔融; 增材制造; 医用金属; 可降解金属; 骨科植入物

中图分类号 TH164

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.1100001

Laser Powder Bed Fusion for Fabrication of Metal Orthopedic Implants

Yin Bangzhao^{1,2}, Qin Yu^{1,2}, Wen Peng^{1,2*}, Zheng Yufeng^{3**}, Tian Yun^{4***}

¹The State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

²Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

³Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

⁴Department of Orthopedics, Peking University Third Hospital, Beijing 100191, China

Abstract Laser powder bed fusion (L-PBF) can accurately and efficiently produce complicated structures made of various medical metals, giving orthopedic implants with customized macro and micro geometry, so that they can quickly respond to personalized clinical treatment needs according to the specific physiological environment, and accelerate the process of bone repair and reconstruction to the greatest extent. This article firstly introduces the current development of metal orthopedic implants fabricated by the L-PBF from the perspective of biomaterials, structural design and manufacturing process in general. Then, it discusses the unique processing characteristics and mechanical properties of non-degradable metals such as titanium and tantalum alloys and biodegradable metals such as magnesium and zinc alloys. Finally, the future development of the L-PBF in the field of orthopedic implants preparation is prospected.

Key words laser technique; laser powder bed fusion; additive manufacturing; medical metals; biodegradable metals; orthopedic implants

OCIS codes 140.3390; 160.3900

1 引 言

人体骨骼由 206 块形状各异的骨头组成,骨骼具有保护、支撑和运动等功能。随着技术进步和人口老龄化,各种骨科植入物在医疗临床中的应用越

来越多,我国的骨科植入物市场规模连续 5 年增长率高于 16%^[1-2]。从工程材料的角度分析,天然骨骼是由有机物和无机物组成的多孔结构,具有轻质高强的特点。与陶瓷、高分子材料相比,金属的综合力学性能更好,是具有承载要求的骨科植入物的首

收稿日期: 2020-06-01; 修回日期: 2020-06-28; 录用日期: 2020-07-06

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFE0104200)、国家自然科学基金(51875310)

* E-mail: wenpeng@tsinghua.edu.cn; ** E-mail: yfzheng@pku.edu.cn; *** E-mail: tianyunbj@sina.com

选材料。按临床应用区分,金属骨科植入物主要分为创伤、脊柱和关节三大系列产品。根据植入目的,金属骨科植入物主要用于骨骼的固定、填充和置换^[1-2]。骨骼具有自我修复能力,一般的骨折仅需用骨钉或骨板等紧固件辅助受伤骨骼承载,这类植入物的形状规则,结构简单,传统制造可以满足要求。而创伤、肿瘤切除和关节翻修等造成的大范围骨缺损,会导致骨骼难以自我修复,特别是关节区的骨缺损,修复极为困难。这种情况下需要在骨缺损处填充或置换金属假体,代替缺损骨骼完成相应功能。

此类,骨科植入物应具有个性化的宏观、微观结构。首先,植入物应具有与骨缺损解剖形态贴合的定制化宏观外形,以便与周围骨骼形成良好接触,并提供可靠承载。其次,由于人体骨骼的弹性模量(0.5~20 GPa)远低于金属的弹性模量,因此植入物内部应采用多孔微结构,使其弹性模量降至与骨骼相匹配的水平,避免应力遮挡效应。最后,植入物内部的孔隙应相互连通,孔隙率与孔径适中,为骨细胞提供生长空间,并为营养介质提供输送通道,促进植入物与骨骼的有机融合。传统的制造方法难以实现上述个性化结构,所制备的金属骨科植入物只能“削足适履”,骨修复效果不佳^[3-4]。

增材制造是一种将离散化材料连接起来并逐层堆积成形的先进制造技术,该技术在计算机控制下可精确高效地实现复杂结构的制造。根据 ISO/ASTM 52900—2015 标准,增材制造方法主要分为立体光固化、材料喷射、黏结剂喷射、粉末床熔融、材料挤出、定向能量沉积和薄材叠层 7 个类别,这些方法均可适用于高分子、金属、陶瓷等各类生物材料,是组织工程和生物制造的理想手段^[5]。粉末床熔融(PBF)以高度聚焦的高能粒子束扫描粉末床,使扫描路径上的粉体材料熔融并结合为整体,逐层堆叠得到所需的三维实体。PBF 的能量密度集中,粉末堆积无需刚性支撑,不仅可以精确高效地赋予金属复杂的外形(与骨骼完美贴合),还可以根据需要制备出不同尺寸、形状和数量的内部孔隙,成为个性化金属骨科植入物的主要增材制造方法。根据能量来源,粉末床熔融可分为激光粉末床熔融(L-PBF)和电子束粉末床熔融(EB-PBF),这两种方法均被用于制备具有个性化宏观、微观结构的金属骨科植入物,且已经实现了临床应用,具有巨大的技术优势和商业价值^[6-8]。

骨科临床中常见的医用金属包括钛合金、不锈钢和钴铬合金等,这类金属的共同之处是耐腐蚀性好

(难以与人体组织或体液发生反应)和具有生物相容性,因此,可将其称为不可降解金属或生物惰性金属。然而,上述金属的不可降解是相对的,因为植入物在人体内长期存在,并经受各种磨损,微量溶解在所难免。目前,不可降解金属的重要发展趋势是采用生物相容性好的合金元素取代对人体有毒害作用的合金元素,例如,医用钛合金中采用铌代替钒^[9],医用不锈钢中采用氮代替镍^[10]等。此外,如果金属在人体内呈现生物惰性,这意味着其表面的骨传导和骨诱导能力受限。不可降解金属的另一个发展趋势是对其进行表面处理,增加其生物活性,使其具有更高的成骨能力。例如,采用微弧氧化和浸涂法在钛合金表面制备多孔 TiO₂/Ag 涂层,该涂层既可提高成骨能力,又具有抗菌消炎作用^[11]。对于骨固定和骨填充用植入物来说,不可降解金属永久占据了骨骼的生长空间,不仅无法实现受损骨骼的整体重建,还可能会带来感染和炎症等隐患,尤其是不符合青少年生长发育的特点。如果进行二次手术取出,又会额外给病人造成新的组织创伤和经济负担。事实上,此类植入物只需要在骨修复初期提供支撑,随着骨骼的重建和功能恢复,植入物应逐渐消失。因此,人们期望植入物材料呈生物活性并暂时性地存在于体内,随着组织的修复,植入物完成其力学和生物学功能后应逐渐降解,其降解产物可被人体安全吸收或排出。降解本身实现了骨骼的完全愈合,降解过程及其产物参与人体新陈代谢,起到促进成骨和抗菌消炎等积极作用。进入 21 世纪以来,以镁、锌和铁为基体的可降解金属逐渐成为生物材料领域的研究热点^[12-14]。

L-PBF 制备金属骨科植入物涉及生物材料、数字化设计、制造工程和临床医学等多学科交叉,在多个领域都吸引了研究者的兴趣。不可降解金属的 L-PBF 研究较多,所制备的骨科植入物已经取得了临床应用,成功解决了众多骨缺损治疗难题。可降解金属的活性强,其植入物的结构和性能随降解过程动态变化,这对其材料、设计、制造和临床治疗方案提出了新的挑战。L-PBF 制备可降解金属骨科植入物近年来备受关注,但尚未取得临床应用^[15]。本文以金属骨科植入物为对象,重点对 L-PBF 医用金属的特性及其力学性能进行比较。首先从装备、粉体材料、结构设计、制造工艺等方面介绍 L-PBF 技术,阐述该技术在金属骨科植入物方面的发展现状;然后,对以钛合金为主的不可降解金属的 L-PBF 特性进行介绍;接着,分析可降解镁合金和锌

合金的 L-PBF 特性和力学性能,并将其与不可降解金属进行对比;最后,对 L-PBF 制备金属骨科植入物的发展趋势进行了展望。

2 L-PBF 技术制备金属骨科植入物

2.1 装备与材料

在进行 L-PBF 时,用刮刀在基板(一般与粉末材质相同)上铺一层金属粉末,然后利用振镜系统移动聚焦后的激光束斑,按照计算机程序设定的路径将金属粉末熔化,通过逐层选择性熔化和凝固,实现三维结构的堆叠。1989 年,Dechard 等提出了激光选区烧结(SLS)技术,并采用该技术实现了金属材料复杂三维结构的增材制造^[16]。1995 年,德国 Fraunhofer 激光技术研究所采用高能密度的激光束熔化金属粉末,获得了高致密度的复杂结构,并申请获得了激光选区熔化(SLM)专利,即 L-PBF 技术^[16]。1997 年,瑞典的 Arcam 公司成立,由该公司发明的电子束粉末床熔化(EBM)技术开始进入产业化^[17]。上述三种方法的原理相似,被统一称为粉末床熔融技术。与烧结相比,粉末床熔融技术的熔化效率更高,所制备零件的致密度高且性能更好。与 EB-PBF 相比,L-PBF 技术的激光光斑更小,加热更精确,冷却更快,适用的粉末更细小,成形更精密,成形过程中不需要真空,通常采用惰性气氛进行保护^[16-17]。

L-PBF 硬件设备主要由激光器、振镜、送粉机构、成形舱室、粉末前处理模块和粉末后处理模块等组成。国际上市场份额较大的设备生产商主要包括 EOS、SLM Solutions、GE-Concept Laser、3D Systems 等。我国的华南理工大学、华中科技大学、西北工业大学等较早开始关注 L-PBF 技术,并在个性化医疗和航空航天等方面处于国际领先地位。近年来,L-PBF 国产设备发展迅速,西安铂力特增材技术股份有限公司、湖南华曙高科技有限责任公司、武汉华科三维科技有限公司等的产品以优良的性价比,赢得了很多客户的青睐。特别值得一提的是,不同公司对 L-PBF 技术有不同的称谓,例如 EOS 称之为 Direct Metal Laser Solidification, SLM Solutions 称之为 Selective Laser Melting, 3D Systems 称之为 Direct Metal Printing。尽管目前国内国外很多研究者使用激光选区熔化(SLM)来命名这一方法,但为了避免歧义,根据 ISO/ASTM 52900—2015 标准,本文建议使用激光粉末床熔融这一术语^[5]。

目前,L-PBF 的主要应用领域为航空航天、个性化医疗、模具和汽车等;L-PBF 设备的发展趋势主要包括大型化、高速化、智能化、定制化和绿色化。个性化医用植入物的产量和尺寸通常不大,属于按需定制的高附加值产品,因此,L-PBF 设备在个性化医疗领域的发展趋势主要是更加适合用户的快速定制化以及生产过程的智能化和绿色化。医用植入物的建模往往是从病人的计算机断层扫描(CT)图像或磁共振成像(MRI)图像开始,通过受力分析和模型切片分层,生成可用于增材制造的数据文件,然后根据材料和结构优化制造工艺,最终制备出满足质量要求的植入物实体。定制化和智能化的软硬件可简化上述操作,缩短设计制造周期,快速响应临床应用的个性化需求。熔化不同金属粉末所需的激光能量不同,成形不同几何结构所需的扫描策略不同,如何从材料、设计和制造协同优化的角度出发,高效率、高质量地保障成形质量和使用性能成为 L-PBF 制备金属骨科植入物的关键。除此以外,高能量密度的激光熔化粉末时,会产生大量的烟尘和飞溅,所谓“绿色化”是指制造过程中成形舱室始终保持清洁,粉末床吸收的能量始终保持稳定,可以有效抑制烟尘和飞溅对成形质量、设备维护和粉末回收的不良影响。

L-PBF 使用的金属粉体材料应满足纯净度高、成分均匀、致密度高、球形度好、粒径适中等要求。粉体材料的纯净度和致密度直接影响了 L-PBF 成形件的成分和缺陷,如果粉体中的氧含量较高或含有较多气孔,则成形件中的氧含量和气孔率也会较高。粉体材料的形状和尺寸分布决定了粉末的流动性和粉层厚度,进而影响了零件的成形质量和制造精度。常见的粉末制备方法是先熔化金属锭料,然后将熔体快速冷却获得细小颗粒,如等离子旋转电极(PREP)法、气体雾化(GA)法、旋转雾化(RA)法和水雾化(WA)法等,这些方法可统称为预合金法。其中:PREP 法可制备粒径均匀的光滑球形粉末;GA 法可获得球形度较好的粉末,但粉末粒径的均匀性不如 PREP 法,并且容易夹带气体,导致零件中出现气孔;RA 法通常会获得非球形的光滑粉末;WA 法制备的粉末通常形状不规则且表面粗糙,氧含量较高,但生产效率高且成本低^[18-19]。

图 1 展示了利用 GA 法制备的 Ti6Al4V 合金、CoCrMo 合金和 316L 不锈钢粉末的 SEM 图像^[20-22],可见,316L 不锈钢粉末的粒径差别较大,一些细小的粉末黏附在较大的颗粒表面形成“卫星

粉”。从保障粉末质量的角度分析可知,首先要选择合适的制备方法,其次要针对不同的材料选择合适的制备工艺。即使采用同样的制备方法,不同粉末供应商提供的相同材质的粉末也可能存在较大区别。因此,为了确保稳定的 L-PBF 成形质量,应尽量保证粉末供应的一致性,并定期对粉末质量进行检测。

除了预合金法,也有人采用混粉法制备合金粉末,即采用球磨或机械振动等物理方法,将不同成分的粉末按指定比例混合在一起,以便灵活快捷地调整粉末成分^[23-24]。但需要注意的是,混粉法制备的粉末的均匀性和球形度较差,难以保障零件的成形质量以及微观组织的均匀性。

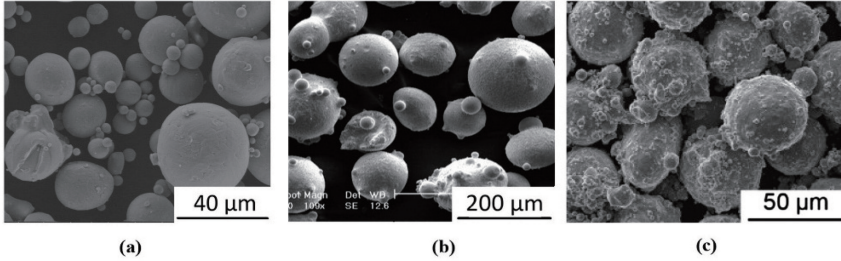


图 1 采用 GA 法制备的金属粉末的 SEM 图像。(a) Ti6Al4V 合金^[22]; (b) CoCrMo 合金^[23]; (c) 316L 不锈钢^[24]

Fig. 1 SEM images showing metal powers prepared by gas atomization method.

(a) Ti6Al4V alloy^[22]; (b) CoCrMo alloy^[23]; (c) 316L stainless steel^[24]

2.2 设计与制造

为了实现可靠承载并促进成骨,理想的金属骨科植入物应具有与骨缺损形状匹配的宏观外形及多孔连通的内部微结构。图 2 为 L-PBF 制备的金属骨科植入物,它们都具有个性化的宏观、微观结构,且成形质量良好,具备临床应用潜力^[25-29]。

对于个性化定制的骨植入物,医生可通过 CT 或 MRI 获取患者骨缺损部位的三维影像,并采用 CAD 设计出与缺损部位贴合的宏观外形。植入物

内部由重复或随机的单元组成连通的孔隙结构,单元的几何结构参数包括孔型、孔径、孔隙率、孔分布等,这些参数对植入物的力学性能和成骨性能具有显著影响,需要根据材料和植入要求进行定制化设计。若植入物的孔径太小,骨细胞就无法通过,不利于骨生长;而较大的孔径和孔隙率虽然有利于骨生长,但会造成承载能力下降;凹形孔有利于骨细胞的增殖,随着孔的弧度增加,细胞增殖速率增大^[30]。多孔结构的形状参数相互影响并相互制约,例如,增

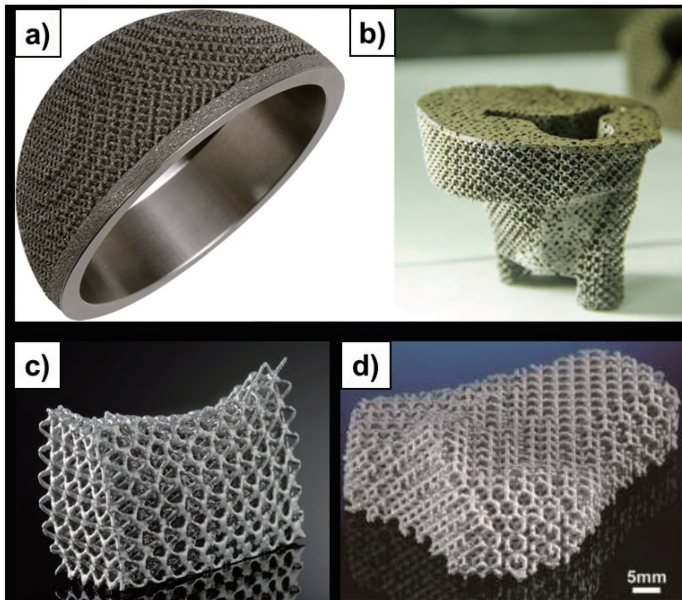


图 2 L-PBF 制造的骨科植入物。(a) Ti6Al4V 髌臼杯^[25]; (b) 钽膝关节植入物^[26];

(c) WE43 颌骨植入物^[27]; (d) 纯锌髌关节植入物^[29]

Fig. 2 Orthopedics implants manufactured by L-PBF. (a) Ti6Al4V acetabular cup^[25]; (b) tantalum knee joint implant^[26]; (c) WE43 jaw implant^[27]; (d) pure zinc hip joint implant^[29]

加孔隙尺寸和数量都会导致更大的孔隙率。增材制造可以定量准确地改变多孔微结构,实现孔隙率一致但孔径不同或材料梯度分布的精细结构,为精确评价形状参数对植入物的力学性能和生物学性能提供了可能。同样,只有厘清形状参数对植入物性能的影响,才能最大限度地发挥增材制造的优势,设计出性能优化的宏观、微观结构用于植入物^[31]。

L-PBF 能够制造的植入物会受到工艺约束,并非可实现任意的宏观、微观结构;同时,设计结构和实际产品之间存在一定的形状误差。首先,成形舱室的尺寸限制了能够成形的最大尺寸;激光束的熔化宽度限制了能够成形的最小尺寸,而熔池宽度不小于激光束直径。其次,几何模型切片分层厚度和堆积成形会产生“台阶效应”。一般情况下,分层厚度越大,丢失的信息越多,成形误差也越大;使用的粉末越细小,可以实现的堆积厚度越小,成形精度越高。再次,当熔池下方为未熔化的粉末时,会产生“悬垂效应”,悬垂面下方出现大量粘粉和翘曲;随着悬垂角和悬垂长度增加,成形质量逐渐恶化,直至无法稳定成形。除此以外,受表面张力的影响,L-PBF 制备的骨科植入物表面会黏附大量粉末,不仅影响了尺寸精度,还降低了植入物的疲劳性能。由于黏附粉末与实体的结合并不紧密,在植入过程或植入后与周围组织的磨损过程中,会逐渐从植入物实体上剥离脱落,引起炎症等不良反应^[32]。因此,通常会采用喷砂或电化学抛光等后处理方法将黏附的粉末去除,以改善 L-PBF 零件的表面质量。最后,考虑到产品的清洗和灭菌,通常会对植入物进行超声清洗,然后在无菌的环境下进行干燥并封装在无菌袋中。此外,激光粉末床熔融产品在使用前需要进行高温加热消毒处理^[33]。

L-PBF 的束斑直径通常为 $50\sim 100\ \mu\text{m}$,假设采用的激光功率为 $100\ \text{W}$,则其能量密度可高达 $1.3\sim 5.1\ \text{W}/\text{cm}^2$,金属粉末在熔化的同时会伴随着剧烈的蒸发,蒸发的反冲力会在熔池内部形成一个充满金属蒸气和保护气体的空腔,即小孔(也称匙孔)。Cunningham 等^[34]利用 X 射线观测了 L-PBF 熔化过程;Khairallah 等^[35]对熔池的动态行为进行了数值模拟计算,他使用的粉末包括钛合金、不锈钢和镍合金,结果发现,在获得高致密零件的较大的参数空间内,零件中均有小孔形成,这说明蒸发对 L-PBF 过程和零件质量具有重要影响。事实上,L-PBF 过程中的气孔、飞溅、烟尘、粉末剥离和表面球化等特征现象均与蒸发密切相关,人们已基于试验

和数值模拟研究了蒸发对 L-PBF 成形的影响^[35]。即使在合适的能量密度下,小孔的振荡也会不可避免地将气体卷入熔池,导致零件中存在微小的气孔,特别是在激光扫描方向改变或激光能量开关的瞬间,小孔形状会发生突变,卷气形成气孔的概率大大增加,因此 L-PBF 零件难以完全消除气孔。L-PBF 在密闭舱室中进行,加上熔化时间较长,飞溅和烟尘形成的固体颗粒不断累积,如不能及时将其清除,就会阻碍激光的入射和聚焦,导致粉末床对激光能量的吸收发生波动,气孔率明显上升。使用辅助气流将蒸发产生的飞溅和烟尘及时排出,成为获得稳定 L-PBF 过程的关键。

增材制造将复杂的三维实体制造简化为二维图案扫描后的叠加,激光扫描每个二维图形的路径以及匹配的能量输入被称为扫描策略。从扫描路径上分析,扫描策略包括同一层内的扫描路径以及不同层的叠加方式。同一层内的扫描策略包括平行线扫描、轮廓线扫描和分区式扫描等,不同层的扫描策略可以采用相同或不同的方式^[17]。对于形状规则的块体金属,只要激光能量输入合适,扫描路径对成形质量的影响就会比较小。对于尺寸较小的精细结构(如骨科植入物内部具有多孔结构的支杆和薄壁)来说,扫描路径对其表面粗糙度和致密度具有决定性影响。与直线往复式扫描相比,采用轮廓线扫描可以显著提高细支杆的形状精度和致密度^[36]。从能量匹配上分析,可以对所有路径采用固定的能量输入或者对不同的路径采用变化的能量输入。例如,为了避免在每一道扫描开始或扫描结束时因功率突变和移动惰性带来的熔池形状的波动,可以采用 skywriting 的能量匹配方式^[37]。此外,扫描策略对微观组织也有重要影响。例如,通过设计扫描策略可以获得柱状晶或等轴晶,从而调整零件性能的各向异性^[17]。

L-PBF 零件的成形质量通常用致密度表示,零件越致密,内部缺陷越少,力学性能越好。与传统制造工艺相比,L-PBF 长时间连续的局部熔化和凝固,使其成形质量对工艺更加敏感^[16]。假设某一骨科植入物的高度为 $60\ \text{mm}$,粉末层厚度为 $30\ \mu\text{m}$,其 L-PBF 制造过程需要铺粉约 2000 次;假设每层铺粉加上熔化的平均时间为 $10\ \text{s}$,则整个加工过程需要耗时约 $6\ \text{h}$;如果每一层平均扫描 200 道,每一道平均扫描长度为 $10\ \text{mm}$,则总扫描长度约为 $4000\ \text{m}$ 。为了得到高致密度的零件,需要对包括铺粉、保护气氛、激光能量输入、扫描策略等在内的 L-

PBF 工艺进行精准调控。激光能量输入是影响致密度的最关键因素,激光能量主要由束斑直径 d 、激光功率 P 、扫描速度 v 、搭接距离 H_s 、粉层厚度 D_s 和吸收率 η 决定。为了方便比较,通常用(1)式所示的体能量密度 E_v (单位为 J/mm^3) 表示激光能量输入。

$$E_v = \frac{P}{v \cdot H_s \cdot D_s} \quad (1)$$

由图 3 可以看出; E_v 过小时,激光能量不足以

完全熔化离散的粉末,形成了未熔合缺陷; E_v 过大时,激光能量不仅熔化了粉末,还使粉末剧烈蒸发,蒸发反冲力形成了小孔,气体被卷入小孔形成气孔;在合适的激光能量输入下,成形件的致密度可高达 99.5%^[17]。 E_v 综合了 4 个关键工艺参数对熔化粉末的影响。不同金属粉末所需要的 E_v 不同。虽然 E_v 可以很好地解释激光能量对致密度的影响,但是单个工艺参数对致密度的作用并不一致,相同的 E_v 可能会形成致密度完全不同的零件。

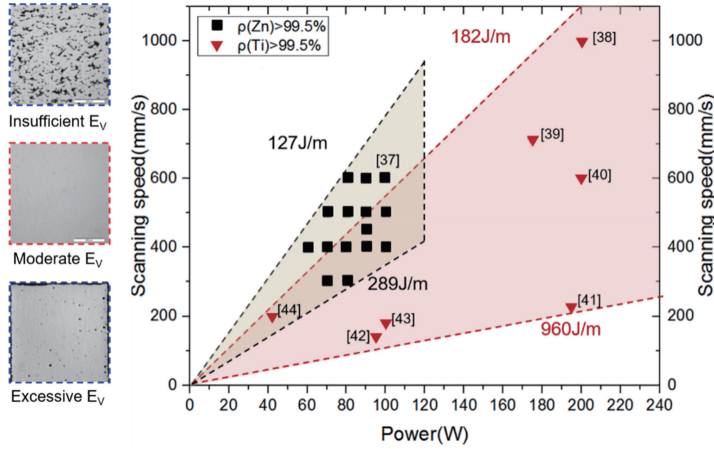


图 3 激光能量输入对致密度的影响^[37-45]

Fig. 3 Influence of laser energy input on densification^[37-45]

L-PBF 本质上是一种液态成形方法,该方法制备的金属植入物是由粉末材料熔化和凝固后获得的。Mukherjee 等^[38]提出了可打印性(printability)的概念,这一概念描述了材料在 L-PBF 过程中对各种缺陷产生的敏感性,用以评估和描述一种材

料能否容易通过 L-PBF 工艺得到成形质量良好的零件。焊接性好和铸造性好的材料,其 L-PBF 工艺性能一般也较好。表 1 总结了纯金属铁、钛、钽、镁和锌的物理参数中与 L-PBF 工艺相关的热物性参数^[39]。

表 1 常见医用金属的热物性参数^[36]

Table 1 Thermal physical parameters of common medical metals^[36]

Parameter	Value				
	Zn	Mg	Fe	Ti	Ta
Crystal structure	hcp	hcp	bcc/fcc	hcp/bcc	bcc
Density (20 °C) /($g \cdot cm^{-3}$)	7.14	1.74	7.874	4.5	16.65
Melt point (at 101325 Pa) /°C	419.5	650	1538	1660	2996
Boil point (at 101325 Pa) /°C	907	1091	2862	3287	5425
Heat conductivity (20 °C) /($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	113	158	80		
Heat capacity (20 °C) /($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	382	1360	444		
Surface tension (melting) /($mN \cdot m^{-1}$)	782	559	1835	1588	2150
Viscosity (melting) /($mPa \cdot s$)	3.85	1.25	6.93	4.54	
Oxidation	Low	High	Low	Mid	Mid

从激光和材料的相互作用以及液态金属的流动行为进行分析,铁和钛的 L-PBF 工艺性能较好,而钽、镁、锌的 L-PBF 工艺性能相对较差。由图 3 可以看出,钛合金在较大工艺参数区间内可以获得超过 99.5% 的高致密度,而纯锌只能在较窄的功率和

速度配合下才能获得类似的致密度,特别是无法采用高功率和高速度参数,这会显著降低骨科植入物的制造效率^[40-48]。本文将在第 3 节和第 4 节分别对不可降解金属和可降解金属的 L-PBF 工艺特性进行详细分析。

2.3 性能与临床应用

与传统制造相似, L-PBF 制备的金属骨科植入物的性能首先受成形质量的影响, 当成形质量满足要求后, 其性能受化学成分和微观组织的影响。在 L-PBF 过程中, 粉体材料发生了剧烈的物理和化学变化。与传统制造相比, L-PBF 产品的成分和组织具有下列特点: 蒸发引起的元素烧损导致成分会发生变化; 较快的冷却速度导致快速凝固, 减少了成分偏析和第二相析出, 形成了细小的晶粒和非平衡组织; 较大的温度梯度导致晶粒取向生长, 形成了织构。调节工艺参数可以使 L-PBF 成形件的微观组织发生相应变化, 改善力学性能和耐蚀性。例如: 通过减小能量输入可以提高冷却速度, 获得更加细小的晶粒, 提升产品的强度和塑性; 通过调整扫描策略可以将柱状晶变为等轴晶, 改善产品的各向异性; 加快凝固速度可使第二相显著减少, 有利于提高产品的耐蚀性^[49-50]。

目前世界上经过临床验证的增材制造金属骨科植入物都是由不可降解金属制成的, 大部分材料为钛合金。2007 年, 意大利外科医生 Guido Grappiolo 与瑞典 Arcam 公司合作, 为一位晚期关节炎患者植入了由 EB-PBF 制备的钛合金髌臼杯^[51]。该产品内部具有模拟骨小梁形态的多孔连通结构, 是第一例增材制造金属骨科植入物的临床应用。目前, 全球植入 EB-PBF 和 L-PBF 制备的髌臼杯病例已超过 10 万例。2012 年, 比利时报道了 L-PBF 制备的钛合金骨科植入物的临床应用, 该植入物用于局部代替一老年妇女受伤的下颌骨^[52]。EB-PBF 在真空中熔化金属粉末, 保护效果好, 电子束的预热作用使得粉末熔化和凝固在高温条件进行, 残余应力较低, 加上该项技术在骨科的应用较早获得了欧盟 CE 和美国 FDA 认证, 使得 EB-PBF 生产的植入物产品赢得了先机(相比于 L-PBF 植入物, EB-PBF 植入物在骨科临床上被更多地采用)^[53]。与 EB-PBF 相比, L-PBF 的成形精度更高, 设备价格和维护成本更低, 近年来 L-PBF 设备和工艺取得了巨大进步, 零件的成形质量和性能与 EB-PBF 已不分伯仲。2019 年中国国家药品监督管理局公布了《3D 打印髌臼杯产品注册技术审查指导原则》, 明确指出该产品可由 L-PBF 或 EB-PBF 增材制造工艺生产。此外, 由于可降解镁合金和锌合金被高能束激光熔化时会产生大量烟尘, 对真空环境造成了污染, 因此, EB-PBF 不适合用于此类可降解金属^[15]。近五年来, 可降解镁合金和锌合金的 L-PBF 增材制造技术取得了突

破, 所制备的可降解骨科植入物有望进入临床应用。可以预见, L-PBF 技术今后将被越来越多地用于制备个性化的金属骨科植入物。

图 4 总结了不同医用金属 L-PBF 堆积态零件(未经热处理)的拉伸性能, 各零件的致密度均超过了 99%。L-PBF 成形件的晶粒相对细小, 拉伸强度可以达到锻件水平^[17]。然而, L-PBF 成形件组织呈定向生长特征, 且内部存在细小的气孔, 因此其塑性和韧性往往较锻件有一定下降。可降解金属的力学性能目前还达不到不可降解金属的水平。本文将在第 3 和第 4 节分别对不可降解金属和可降解金属的 L-PBF 成形件的力学性能进行详细分析。

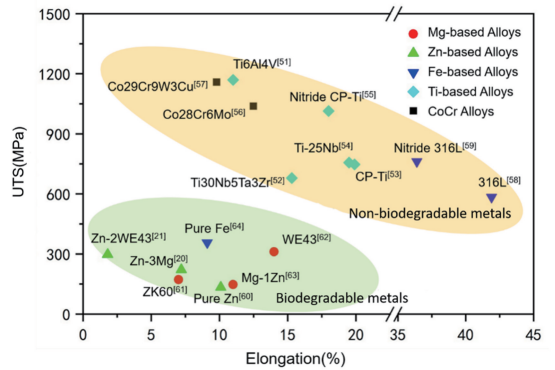


图 4 医用金属激光增材制造成形件的拉伸性能^[20-21, 51-67]

Fig. 4 Tensile properties of medical metals manufactured by L-PBF^[20-21, 51-67]

3 L-PBF 制备不可降解金属骨科植入物

钛合金具有轻质高强、耐腐蚀性好等特点, 其表面的致密钝化膜赋予其良好的生物相容性, 是目前应用得最广泛的医用金属^[21]。目前研究得较为成熟的是纯钛以及 TC4 钛合金(Ti6Al4V), 研究人员正在开发生物相容性更好、弹性模量更低的钛合金, 如 Ti-6Al-7Nb、Ti-13Nb-13Zr 和 Ti-35Nb-5Ta-7Zr 等^[52]。此外, 利用钛的马氏体相变可以制备形状记忆合金, 这种合金具有超弹性和形状恢复功能, 可持续加压固定受伤的骨骼^[53]。钛合金作为不可降解骨科植入物材料具有得天独厚的优势, 但钛合金难以切削加工且加热后活性较高, 传统工艺制造的钛合金性能较差。钛合金的 L-PBF 工艺特性优良, 整个熔化过程在稀有气体保护下进行, 同时省去了机加工步骤。采用 L-PBF 制备钛合金骨科植入物, 不仅能节约材料, 缩短制造流程, 降低制造成本, 而且能够获得传统制造工艺难以制备的个性化复杂结构。事实上, 钛合金是目前 L-PBF 研究和应用最多

的金属材料,与传统制造中钢铁材料占据主体形成了鲜明的对比。钛合金在高温下的活性强,为了避免混入杂质元素,一方面要求粉末有较高的纯净度,另一方面要求严格的气氛保护。早期的 L-PBF 成形舱室的密闭性不好,保护不够充分,目前主流的 L-PBF 设备已经较好地解决了气氛控制问题,成形过程中的氧含量(体积分数)可以保持在 $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-4}$ 范围内^[17]。

力学性能首先取决于零件的致密度,只要激光能量输入选择得合适,钛合金 L-PBF 成形件的致密度一般可超过 99.5%,其强度通常高于锻造成形件,并仍能保持一定的塑性和韧性。L-PBF 凝固时的冷却速度可达 10^6 K/s,在快速凝固下晶粒明显细化,同时高的冷却速度促进了针片状 α' 相马氏体的生成^[68]。人们在商业纯钛(CP-Ti)L-PBF 成形零件中观察到了细密的 α' 相马氏体,该零件的抗拉强度为 757 MPa,显微硬度为 261 HV,较铸造零件(560 MPa 和 210 HV)均提高了 40%以上^[54]。L-PBF 成形的 Ti6Al4V 零件的抗拉强度为 1170 MPa,断裂延伸率为 11%,而锻造 Ti6Al4V 零件的抗拉强度约为 930 MPa,断裂延伸率为 10%^[69]。L-PBF 制备的钛合金的微观组织一般呈沿堆积方向生长的柱状晶,表现为各向异性,当拉伸与堆积方向从平行变为垂直时,抗拉强度由 1143 下降到 1117 MPa,延伸率由 11.8%下降到 8.9%^[70]。此外,对于合金元素含量较高的钛合金,如 Ti-25Nb、Ti30Nb5Ta3Zr 等,L-PBF 快速凝固提高了合金元素在基体中的固溶度,可以避免由元素熔点、密度差异而导致的元素偏析,得到成分更为均匀的组织,改善了合金的耐蚀性^[71]。与 L-PBF 相比,EB-PBF 使用的电子束的束斑直径较大,且加工舱温度始终保持在 650~700 °C,因此其冷却速度较慢,不会生成 α' 相。因此,EB-PBF 成形件的强度不如 L-PBF,但塑性和韧性相对较高^[52]。

纯钛的弹性模量为 110 GPa,虽然低于不锈钢等金属,但是远远高于骨骼,因此 L-PBF 制备的钛合金植入物内部为多孔结构,通过调整孔隙率可使其弹性模量接近骨骼,避免了应力遮挡效应。除了成形质量和微观组织外,多孔结构的孔隙设计也会显著影响力学性能^[29-30]。Parthasarath 等^[72]通过调节孔隙大小和支杆直径制备了不同结构的多孔 Ti6Al4V,孔隙率均为 50%左右,当其杆径从 1000 μm 左右下降到 500 μm 时,弹性模量从 2.92 GPa 下降到 0.57 GPa,压缩强度则从

100 MPa 降到 10 MPa 以下。Li 等^[73]对立方体、G7 和菱形十二面体多孔单元设计的多孔 Ti6Al4V 的力学性能进行了比较,结果发现,立方体和菱形十二面体多孔结构在压缩条件下表现出脆性变形行为,而 G7 结构的应力平台较平滑,以塑性变形为主。Hrabe 等^[74]对 L-PBF 制备的金刚石结构的多孔 Ti6Al4V 沿不同方向施加载荷,结果发现在平行于堆积方向施加载荷时,Ti6Al4V 具有最高的强度。

考虑到患者手术后的日常活动,骨科植入物在体内通常需要承受来自外界和周围组织的循环应力作用,因此对植入物的抗疲劳性能提出了一定要求。骨科植入物的寿命根据病人年龄和植入位置而有较大不同^[75],据统计,合格产品在人体内所需承受的应力循环数量约为 $10^5 \sim 10^6$ 次。Ahmadi 等^[76]对 L-PBF 制备的金属多孔结构的疲劳行为进行了研究,分析了材料成分、结构设计、成形质量和微观组织等对多孔结构疲劳性能的影响;结果发现:L-PBF 制造的 Ti6Al4V 多孔结构具有针状马氏体结构,疲劳裂纹易在其内部发生扩展, 10^6 应力循环下的疲劳极限仅为静载屈服强度(σ_y)的 0.2 倍。与之相比,相同结构的多孔钴铬合金的疲劳极限可达 $0.4\sigma_y$ 以上。与金刚石和十二面体结构相比,立方晶格的多孔结构具有更好的疲劳性能,其中成形质量较高的竖直支撑杆可以承受更高的应力^[77]。适当的后处理工艺,如热等静压(HIP)、表面喷丸和化学抛光等,可以减少支架内部和表面的裂纹,提高多孔植入物的疲劳性能^[78]。南京理工大学的马涛等^[79]也进行了类似的研究,他们通过后处理改善了块状 Ti6Al4V 的疲劳性能。

因具有良好的耐蚀性和耐磨性,不锈钢和钴铬合金也被用作骨科植入材料,国内外有不少研究人员以上述材料为原料采用 L-PBF 制备了骨科植入物^[6,7,80]。然而,与钛合金相比,这两种材料除了价格便宜外,在力学性能、生物相容性和促成骨能力方面并无优势,因此,在具有高附加值的个性化医疗方面无法与钛合金竞争,在骨科的临床应用上受到一定限制。

钽具有极佳的生物惰性和生物相容性,有“亲生物金属”之称。自 1940 年纯钽被首次应用于骨科以来,其在临床上表现出了良好的骨生物活性、骨诱导性和骨传导性。钽的弹性模量为 190 GPa。多孔钽可促进骨骼生长,其最早由美国 Implex 公司研发,采用前驱体骨架—化学气相沉积—还原等步骤制备,在骨科临床中得到了成功应用^[81]。近年来,L-PBF 和 EB-PBF 被成功用于制备多孔钽个性化骨

科植入物。杨柳^[26]等完成了世界首例增材制造个性化多孔钽金属垫块植入物全膝关节翻修手术,解决了临床骨缺损修复问题。钽的熔点较高,为2996 ℃,需要较高的能量密度才能使其金属粉末实

现良好的熔化并连接起来^[82]。此外,相比人骨和钛合金,钽的密度大,需要高的孔隙率才能使多孔钽的质量降低到合理范围。表2列举了一些L-PBF制造的不可降解金属的力学性能。

表2 L-PBF制造的不可降解金属力学性能

Table 2 Mechanical properties of non-biodegradable metals built by L-PBF

Material	Densification /%	Tensile strength /MPa	Elongation /%	Hardness /HV	Elasticity modulus /GPa	Reference
CP-Ti	99.5	757	19.5	224	105	[56]
Ti6Al4V	99.4	1170	11	364	120	[54]
Ti-25Nb	99	748	19.9	264	83.5	[57]
Ti30Nb5Ta3Zr	99.2	680	15.3	279	59.5	[55]
316LSS	99.5	584	41.9	225	167	[58]
Co28Cr6Mo	99	1070	14.3	570	—	[56]
Co29Cr9W3Cu	99	1038	12.5	571	—	[57]
Ta	99.6	310	30	120	185	[83]

4 L-PBF制备可降解金属骨科植入物

可降解金属(biodegradable metal)能够在体内逐渐被体液腐蚀降解,释放的腐蚀产物可给机体带来恰当的宿主反应,当协助机体完成组织修复使命之后,它们将全部被机体吸收或排出^[12]。理想的可降解金属至少应满足三个条件:一,由人体所含生命元素组成,且降解产物与人体相容;二,降解速度与生物体的愈合速度相匹配;三,具有优良的力学性能,并能在前期提供足够的机械支撑作用。按照金属元素在人体中的质量分数排序后可知,钙、钾、钠、镁、铁、锌含量最多,生物相容性最好,但钙、钾、钠过于活泼,难以制备成块体材料,因此可降解金属的研究主要集中在以铁、镁、锌为基体的三类金属材料中。铁在骨骼中的含量很少,主要存在于血液中,且降解速率较慢,因此铁作为可降解骨科修复材料的适用性有限^[12-14]。

4.1 L-PBF制备镁基可降解金属骨科植入物

在三类生物可降解金属材料中,镁的生物相容性好,目前研究得最多,可降解镁合金在骨钉和骨板等骨固定类产品上已有临床应用^[84-85]。临床研究结果表明,降解本身实现了骨骼的完全愈合,避免了二次手术,溶出的镁离子可诱导促进成骨的神经元反应,加快骨生长^[86]。然而,镁合金在人体内的降解速率过快,在组织完全修复之前其力学性能会大幅降低,甚至结构的完整性遭到破坏,而且降解过程还伴随着氢气释放、植入物周围局部碱性过强等不良反应。个性化镁合金骨科植入物内部采用多孔结构,其增大的比表面积可加快降解过程。此外,镁的

活性高,粉末易燃易爆,安全防护是镁合金L-PBF工艺面临的另一个难题^[87]。

在镁合金的L-PBF工艺方面,通过对激光能量输入和扫描策略进行优化,目前已经能够较好地保证成形零件的致密度^[88-89]。在材料开发方面,目前研究得较多的材料包括纯镁、AZ系列铸造镁合金、WE43镁-稀土合金、ZK系列镁锌合金等^[90]。Shuai等^[64,91]通过机械研磨混合获得了一系列镁合金粉末,包括Mg-xZn、Mg-xMn、Mg-Sn、Mg-xAl-Zn、Mg-Sn-Zn和Mg-Zn-Zr等,并研究了它们在激光熔融过程中的微观结构、电化学行为、体外降解和生物相容性。2015年,Lucas等^[90]首次采用L-PBF制备了WE43镁合金多孔支架,2017年,他们展示了L-PBF制备的WE43镁合金多孔下颌骨植入体。Li等^[87]研究了L-PBF生产的WE43多孔支架的体外降解特性,结果发现,具有金刚石晶格的多孔支架在模拟体液中降解4周后,大约20%的体积被降解,但仍具有足够的机械强度;此外,他们通过细胞实验验证了其生物相容性。尽管L-PBF镁合金植入物在工艺、材料和生物性能方面的研究已经取得了较大进展,但距离投入临床使用还需要较长时间。

4.2 L-PBF制备锌基可降解金属骨科植入物

锌作为可降解金属具有独特优势,正吸引着越来越多研究人员的目光^[92-94]。从医学角度来看,锌是人体必需的生命元素,成年人体内约含2.6 g锌(19 g镁,4.2 g铁),每天需摄取锌约15 mg(300 mg镁,10 mg铁)。人体具有非常完善的细胞内外锌浓度调节系统,尽管过量的锌摄入有毒害作用,但较少发现因锌蓄积造成的机体结构和功能

紊乱。人体内 85% 的锌存在于肌肉和骨骼中, 锌通过激活 tRNA 合成酶和刺激基因表达来促进蛋白质的合成, 增加细胞内 DNA 的数量, 从而促进成骨细胞的生成和矿化。同时, 锌通过调控钙离子信号通路来促进破骨细胞的凋亡。因此, 适量的锌可使骨质量增加, 有利于骨修复。从材料化学角度来看, 锌的标准电极电位为 -0.76 V , 处于镁 (-2.37 V) 与铁 (-0.44 V) 之间, 而且锌具有适中的降解速率, 降解过程中无氢气产出。从力学角度来看, 纯锌的强度低, 无法满足骨修复的需要, 但采用与人体生物相容性好的元素对锌进行合金化可以提高骨科植入物的强度。以镁作为强化元素的锌镁合金综合了锌和镁的优势, 具有生物相容性好、力学性能好、降解速率适中、工艺性能好、促进成骨等优势; 另外, 人们对锌锂、锌锶和锌钙等也进行了一定研究, 可降解锌合金有望在 L-PBF 制备的个性化骨科植入物中得到应用^[95]。

如表 1 所示, 锌和镁属于密排六方结构, 容易产生各向异性, 塑性变形能力差, 但液态锌和镁的润湿性和流动性均较好, 具有良好的液态成形能力。镁易燃易爆, 但锌可在大气中安全熔化。锌和镁的饱和蒸气压较高, 被高能束激光熔化时会发生剧烈蒸发。与镁相比, 锌的沸点更低, 更易蒸发。Lucas 等^[90]采用辅助气流吹除镁合金 L-PBF 过程中的烟尘, 获得了致密度超过 99.5% 的镁合金三维结构。Montani 等^[28]研究了纯锌的 L-PBF 工艺, 结果发现, 激光熔化时产生的大量锌蒸气在密闭保护舱内堆积, 蒸气冷凝形成的固体颗粒阻碍了激光束传播, 使粉末床吸收的激光能量出现衰减和波动, 导致成形件内部存在大量气孔, 所获得的立方体的最高致密度仅为 88%。Demir 等^[96]在大气环境下进行了纯锌的 L-PBF 研究, 他们获得的块体的最高致密度为 99%。Grasso 等^[97]通过高速摄像进行实时观测和统计后发现, 纯锌 L-PBF 零件的致密度与蒸发烟尘行为具有直接相关性。Wen 等^[40,63,29]基于定制化的辅助气流循环系统, 一方面将密闭成形舱内的氧含量(体积分数)始终控制在 5×10^{-5} 以下, 另一方面利用强有力的横向气流有效吹除了锌蒸发产生的烟尘和飞溅, 稳定地获得了致密度超过 99.5% 的纯锌三维结构。

最新研究表明, 蒸发在金属材料 L-PBF 成形中难以避免。从 L-PBF 物理过程分析, 蒸发的影响可总结为传输现象的三个方面。从能量传输方面考虑, 蒸发潜热带走了大量热量, 蒸发反冲力加剧了熔

池内的热对流, 加快了散热, 使熔池的最高温度下降。从动量传输方面考虑, 蒸发反冲力加剧了熔池流动, 小孔稳定性与气孔、飞溅等成形缺陷密切相关。从质量传输方面考虑, 合金元素的饱和蒸气压越高, 蒸发引起的烧损量越大, 不同的元素烧损量导致合金成分发生变化。例如, 在 L-PBF 成形前后, AZ91D 镁合金中镁的质量分数从 90.63% 降到 86.61%, 铝的质量分数从 8.31% 增至 10.98%^[98]。这表明, 元素的不同烧损量导致镁合金成分发生了变化, 进而影响到了 L-PBF 成形件的组织和性能。镁和锌的过量烧损引起的成分变化在 WE43^[99]、ZK60^[100]、MgZn^[66] 等可降解金属 L-PBF 研究中均得到了证实。为了精确控制 L-PBF 制备的骨科植入物的成分和组织, 必须要考虑蒸发烧损, 对可降解镁合金和锌合金粉末的成分进行预调节。对于固定的合金成分, 蒸发量由熔池温度和环境压力决定, 而熔池温度受控于激光能量, 环境压力受控于保护气氛。因此, 为了抑制蒸发的负面作用, 可降解镁合金和锌合金 L-PBF 工艺需要精确地调控激光能量输入和保护气氛。数值建模是揭示蒸发对 L-PBF 成形影响及建立其优化工艺的重要研究手段。例如, Klassen 等^[101]采用 LB 法 (Lattice Boltzmann method) 预测了 PBF 过程中合金成分的烧损量。Ladewig 等^[102]和 Ferrar 等^[103]分别对 L-PBF 过程中辅助气流的分布进行了模拟, 结果表明, 均匀有力的横向气流可消除蒸发烟尘的不良影响, 使作用于粉末床的激光能量保持稳定, 提升了成形舱内不同位置处零件长时间打印的质量稳定性。Chen 等^[104]建立了辅助气流与纯锌蒸发烟尘相互作用的数值模型, 该模型可用于 L-PBF 激光能量输入和成形舱结构的优化设计。与其他金属相比, 蒸发在镁合金和锌合金 L-PBF 成形过程的作用更加明显, 因此, 蒸发成为 L-PBF 工艺的关键问题。

纯镁和纯锌的力学性能较差, 添加生物相容性好的合金元素可以起到固溶强化、析出强化和细晶强化作用, 大幅提升了可降解金属的力学性能。室温下锌在镁中的固溶度为 6.3%, 镁在锌中的固溶不到 0.008%, 超出固溶度的合金元素会生成锌和镁的金属间化合物, 例如 Mg_7Zn_3 、 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 、 MgZn_2 等。添加适量的合金元素并配合微观组织调控后, 合金的强度会大幅提升, 同时还保持较好的塑性^[67]。Wei 等^[66]研究了添加锌对 Mg-Zn 合金(锌质量分数为 1%~12%)成形质量、微观组织和力学性能的影响, 结果发现, Mg-1Zn 的致密度最高(可

达 99.5%)，力学性能最好(抗拉强度为 148 MPa，延伸率为 11%)。Shuai 等^[64]研究了添加镁对 Zn-Mg(镁的质量分数为 0~4%)合金的影响，结果，发现 Zn-3Mg 的致密度最高(为 98.2%)，力学性能最好(抗拉强度为 222 MPa，延伸率为 7.2%)。值得注意的是，L-PBF 工艺对成形件致密度的影响明显，如从工艺上无法保障其致密度，则其力学性能亦无法保障。

表 3 总结了不同方法制造的可降解镁合金和锌合金的力学性能。合金元素对 L-PBF 工艺特性具有一定影响。WE43 镁合金中稀土元素 Y 的质量

表 3 不同方法制造的可降解镁合金和锌合金的晶粒尺寸和力学性能

Table 3 Grain size and mechanical properties of biodegradable Zn and Mg-based alloys manufactured by different methods

Process	Material	Density /%	Grain size / μm	Tensile strength /MPa	Elongation /%
L-PBF	WE43 ^[76]	99.8	1.1	308	12.2
	Pure Zn ^[74]	99.9	5.6	134	10.4
	Pure Zn ^[20]	97.4	—	61.3	1.7
	Zn-2WE43 ^[21]	99.9	2	299	1.8
Extrusion	WE43 ^[76]	—	1.3	307	22.4
	Pure Zn ^[106]	—	20	100	7.5
	Pure Zn ^[69]	—	<10	167	39
	Zn-0.8Mg ^[69]	—	<10	380	10
Casting	WE43 ^[76]	—	44.3	189	4.4
	Pure Zn ^[107]	—	—	18	0.32

将可降解金属中作为承受较大应力传导的固定结构，如钢板及髓内针等，目前还不成熟；但是采用 3D 打印的多孔结构对骨缺损区进行填充，则有着得天独厚的优势，该结构不仅不需要较强的轴向支撑，还可以促进骨愈合。可降解金属的降解速率调控是其临床应用的关键问题。L-PBF 快速凝固带来的晶粒细化导致晶界增加，腐蚀速度加快；合金元素添加导致第二相析出，并易与基体形成微电池，加快腐蚀。然而，对于具有较高活性和较快腐蚀速率的可降解镁合金，其初期的降解速率较快，此时大量降解产物在试样表面形成钝化膜，阻碍了腐蚀的进程，反而会使平均降解速率下降。对于锌合金，随着晶粒细化和合金元素的添加，其降解速率的变化比较复杂，不同文献报道的结果有较大差别^[15,67]。总的来说，降解行为受化学成分、加工方法、微观组织、表面质量、残余应力和生化环境等因素的综合影响。降解本身是一个动态变化过程，植入时间对降解速率的测量值亦有较大影响，因此需要根据实际情况进行具体分析。Zadpoor 课题组^[67,87]对可降解金属多孔结构的体外降解行为及力学性能进行了综合分析和报道。通过采用设计孔隙率为 67% 的钻石多孔

分数约为 4%，该元素除了可以细化晶粒，提高合金的耐蚀性以外，在熔化时可以形成 Y_2O_3 ，抑制 MgO 的生成，有利于提高 L-PBF 成形件的致密度，因此 WE43 相比其他镁合金表现出了更好的 L-PBF 工艺性能^[99,105]。Wei 等^[66]发现：随着锌含量增加，Mg-Zn 合金的 L-PBF 工艺性能变差；当锌的质量分数为 2%~10% 时，热裂纹较多，致密度较差；当锌的质量分数超过 12% 时，热裂纹倾向减小，但气孔倾向增加，致密度较差。作者在前期实验工作中发现，与纯锌相比，Zn-Mg 合金的工艺窗口明显变窄，说明镁的添加导致其 L-PBF 工艺性能发生了变化^[78]。

单位，WE43 镁合金和纯锌的弹性模量均被降至约 0.8 GPa，接近骨骼的刚度。受降解的影响，镁合金在模拟体液中浸泡 28 d 后的压缩强度由 22 MPa 降至 13 MPa，降解速率为 $230 \mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ ；纯锌的压缩强度则由 10.8 MPa 升至 12 MPa，降解速率为 $70 \mu\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ 。与空气环境相比，在生物体液中浸泡的 WE43 镁合金的疲劳强度由 $0.3\sigma_y$ 降低至 $0.2\sigma_y$ ，纯锌结构的疲劳强度从 $0.7\sigma_y$ 增加至 $0.8\sigma_y$ ^[108-109]。纯锌在降解过程中的强度提升是由于其降解速率较慢，致密的降解产物黏附在多孔支架上导致的。如果浸泡时间继续延长，降解产物将逐渐溶解，强度最终会下降。镁合金和锌合金多孔结构的破坏均从支架的节点结合处开始，且均与支架的表面质量和内部致密度密切相关；同时，多孔结构的孔隙设计对力学性能的影响比较明显，如果能尽量避免支架结合处受到拉应力并保持均匀腐蚀，就会大幅提高多孔结构的疲劳寿命^[75]。

5 结束语

理想的金属骨科植入物具有个性化的宏观、微观结构。相较于传统的制造技术，L-PBF 增材制造

技术展现出了无可比拟的优势,可高效率、高质量地响应骨科临床的个性化需求。目前,骨科临床所用的金属材料多为钛合金等不可降解金属,以镁合金和锌合金为主的生物可降解金属是未来的发展趋势。然而,不同的材料成分和结构设计对金属骨科植入物的 L-PBF 制造提出了挑战,L-PBF 制备的不

可降解金属骨科植入物已取得了成功的临床应用,而 L-PBF 制备的可降解金属骨科植入物正在研究中。如图 5 所示,为了拓展 L-PBF 制备金属骨科植入物的应用,需要在生物材料、结构设计、制造工程和临床医学等交叉领域取得协同发展,其未来研究方向体现在以下几方面。

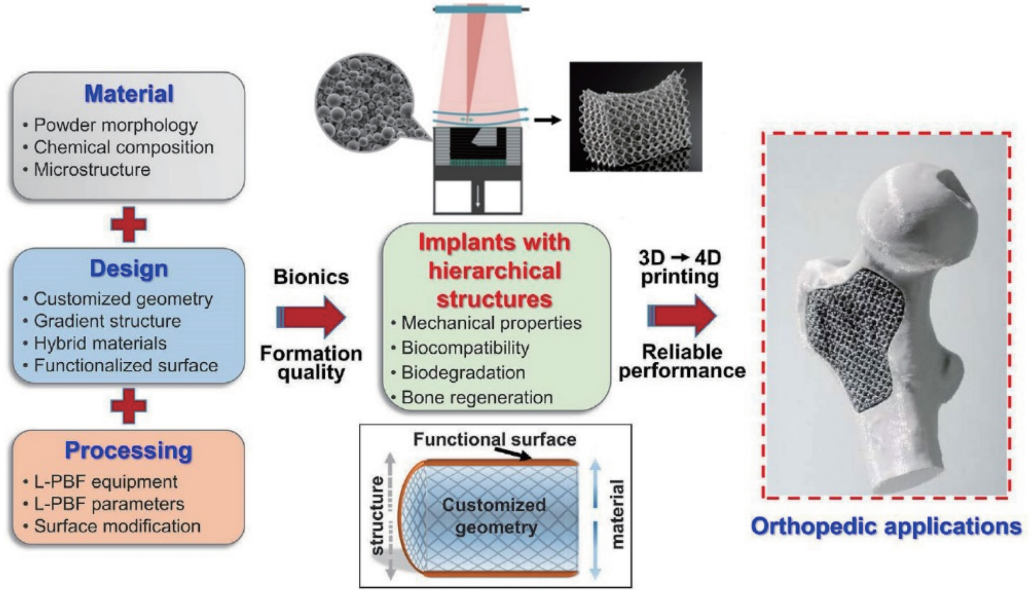


图 5 L-PBF 制备的金属骨科植入物^[15]

Fig. 5 Metal orthopedic implants manufactured by L-PBF^[15]

在装备和工艺方面,为了快速满足骨科临床的个性化需求,L-PBF 设备需要更加适合定制化以及生产过程的高效化、智能化和绿色化。在激光与材料的相互作用中,离散的粉末变为连续的实体,涉及熔化、蒸发和凝固等相变过程,材料的成分、组织和性能会发生变化,不同的材料成分和几何结构所需的 L-PBF 工艺可能存在较大差别,针对性地研究、开发 L-PBF 优化工艺是获得合格金属骨科植入物的基本保障。例如,针对锌、镁等低沸点金属加工的 L-PBF 设备需要能够有效去除加工过程中产生的金属蒸气,针对钽等高熔点金属加工的 L-PBF 设备则要考虑加装预热系统等。同时,根据需求,发展合同时打印不同材料的 L-PBF 技术用于骨科植入物的制备,可以最大程度地利用材料的性能,实现结构和材料的梯度分布,提升促成骨性能。

在材料方面,目前绝大多数生物金属都是基于传统制造工艺和块体金属开发的,亟需开发同时具有良好的 L-PBF 工艺性能以及骨科植入物使用性能的专用金属粉体材料。对于不可降解金属骨科植入物,目前主要使用以 Ti6Al4 为主的钛合金,未来可开发生物相容性更好、促成骨性能更好的粉体材

料,例如 β 型钛合金、钽、记忆合金等。在可降解金属骨科植入物方面,目前对 WE43 镁合金和纯锌的研究较多,未来可考虑在镁、锌基合金中加入钙、锶、锂等合金元素,在保证生物相容性的前提下提升力学性能,调控降解速率。除了植入物材料本身的成分优化,还可在植入物表面制备涂层,提高植入物的生物活性,进一步调控植入物的降解过程与骨生长、重建过程相匹配。此外,还可以开发一些复合材料粉末,例如将生物活性陶瓷材料、可降解金属或可降解聚合物与钛合金粉末进行复合,实现力学性能、生物活性和可降解性的有机结合^[110];还可以将陶瓷材料与镁或锌混合,充分发挥陶瓷的生物活性和可降解金属的促成骨、抗菌作用^[111];还可以将纳米颗粒与金属混合,大幅提升 L-PBF 零件的力学性能等^[112]。

在设计方面,基于骨缺损修复的个性化需求,金属骨科植入物的宏观、微观结构可采用仿生、拓扑优化等创新设计方法,使其实现力学性能和生物性能的良好匹配。可降解金属骨科植入物的结构和性能随着降解过程动态变化,降解产物对其生物相容性和促成骨性能的影响至关重要。因此,可降解金属

植入物的结构设计更加需要综合考虑植入部位和植入材料的影响,目前这方面的研究工作才刚刚起步。此外,功能化表面设计是金属骨科植入物未来发展的重要方向,通过调控植入物与植入环境的界面行为,不仅可以大幅改善不可降解金属骨科植入物的生物活性以及可降解金属骨科植入物的降解行为,还可实现抗菌消炎等辅助作用。

参 考 文 献

- [1] Qin W, Zhang D. 2020—2026 global and Chinese customized orthopedic implant industry development status and investment prospect analysis report[R]. Beijing: Zhongzhilin Information Technology Co., Ltd., 2020.
秦伟, 张东. 2020—2026 全球与中国定制骨科植入物行业发展现状调研及投资前景分析报告[R]. 北京: 中智林信息技术有限公司, 2020.
- [2] Zhao Zhenyu, Qu A. Analysis of orthopedic implant market in China[R]. Beijing: Huaxia Cornerstone Industry Service Group, 2020.
兆振宇, 屈艾. 我国骨科植入物市场情况分析[R]. 北京: 华夏基石产业服务集团, 2020.
- [3] Roseti L, Parisi V, Petretta M, et al. Scaffolds for bone tissue engineering: state of the art and new perspectives[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2017, 78: 1246-1262.
- [4] García-Gareta E, Coathup M J, Blunn G W. Osteoinduction of bone grafting materials for bone repair and regeneration[J]. *Bone*, 2015, 81: 112-121.
- [5] Manufacturing ITA. ISO/ASTM 52900: additive manufacturing—general principles—terminology[S/OL]. [S. l.: s. n.], 2015 [2020-06-01]. <https://www.iso.org/standard/69669.html>.
- [6] Yang Y Q, Song C H, Wang D. Selective laser melting and its applications on personalized medical parts[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2014, 50(21): 140-151.
杨永强, 宋长辉, 王迪. 激光选区熔化技术及其在个性化医学中的应用[J]. *机械工程学报*, 2014, 50(21): 140-151.
- [7] Sing S L, An J, Yeong W Y, et al. Laser and electron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: a review on processes, materials and designs[J]. *Journal of Orthopaedic Research*, 2016, 34(3): 369-385.
- [8] Brunello G, Sivoletta S, Meneghello R, et al. Powder-based 3D printing for bone tissue engineering[J]. *Biotechnology Advances*, 2016, 34(5): 740-753.
- [9] Zhu Y F, Wang L Q, Yang P, et al. Research progress of β titanium alloy and its application prospects in orthopedics [J]. *Orthopaedic Biomechanics Materials and Clinical Study*, 2011, 8(4): 25-28.
朱永锋, 王立强, 杨平, 等. β 钛合金研究进展及其在骨科中的应用前景[J]. *生物骨科材料与临床研究*, 2011, 8(4): 25-28.
- [10] Ren Y B. Research and application status of medical high nitrogen nickel-free stainless steel [J]. *Advanced Materials Industry*, 2015(7): 44-49.
任伊宾. 医用高氮无镍不锈钢的研究及应用现状[J]. *新材料产业*, 2015(7): 44-49.
- [11] Jia Z J, Xiu P, Li M, et al. Bioinspired anchoring AgNPs onto micro-nanoporous TiO_2 orthopedic coatings: trap-killing of bacteria, surface-regulated osteoblast functions and host responses [J]. *Biomaterials*, 2016, 75: 203-222.
- [12] Zheng Y F, Gu X N, Witte F. Biodegradable metals [J]. *Materials Science and Engineering R*, 2014, 77: 1-34.
- [13] Liu Y, Zheng Y F, Chen X H, et al. Fundamental theory of biodegradable metals: definition, criteria, and design [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(18): 1805402.
- [14] Zheng Y F, Wu Y H. Revolutionizing metallic biomaterials[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(3): 257-297.
郑玉峰, 吴远浩. 处在变革中的医用金属材料[J]. *金属学报*, 2017, 53(3): 257-297.
- [15] Qin Y, Wen P, Guo H, et al. Additive manufacturing of biodegradable metals: current research status and future perspectives [J]. *Acta Biomaterialia*, 2019, 98: 3-22.
- [16] Gu D D, Meiners W, Wissenbach K, et al. Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms [J]. *International Materials Reviews*, 2012, 57(3): 133-164.
- [17] DebRoy T, Wei H L, Zuback J S, et al. Additive manufacturing of metallic components-process, structure and properties[J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 92: 112-224.
- [18] Zhang F, Gao Z J, Ma T, et al. Metal powder materials for additive manufacturing and their preparation methods [J]. *Industrial Technology Innovation*, 2017, 4(4): 59-63.
张飞, 高正江, 马腾, 等. 增材制造用金属粉末材料及其制备技术[J]. *工业技术创新*, 2017, 4(4): 59-63.
- [19] Le G M, Li Q, Dong X F, et al. Fabrication

- techniques of spherical-shaped metal powders suitable for additive manufacturing[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, 46(4): 1162-1168.
- 乐国敏, 李强, 董鲜峰, 等. 适用于金属增材制造的球形粉体制备技术[J]. *稀有金属材料与工程*, 2017, 46(4): 1162-1168.
- [20] Miranda G, Araújo A, Bartolomeu F, et al. Design of Ti6Al4V-HA composites produced by hot pressing for biomedical applications[J]. *Materials & Design*, 2016, 108: 488-493.
- [21] Dehaghani M T, Ahmadian M, Beni B H. Fabrication and characterization of porous Co-Cr-Mo/58S bioglass nano-composite by using NH_4HCO_3 as space-holder [J]. *Materials & Design*, 2015, 88: 406-413.
- [22] AlMangour B, Grzesiak D, Yang J M. Selective laser melting of TiB_2 /316L stainless steel composites: the roles of powder preparation and hot isostatic pressing post-treatment [J]. *Powder Technology*, 2017, 309: 37-48.
- [23] Yang Y W, Yuan F L, de Gao C, et al. A combined strategy to enhance the properties of Zn by laser rapid solidification and laser alloying[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2018, 82: 51-60.
- [24] Qin Y, Wen P, Voshage M, et al. Additive manufacturing of biodegradable Zn-xWE43 porous scaffolds: formation quality, microstructure and mechanical properties [J]. *Materials & Design*, 2019, 181: 107937.
- [25] Marin E, Fusi S, Pressacco M, et al. Characterization of cellular solids in Ti6Al4V for orthopaedic implant applications: trabecular titanium[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2010, 3(5): 373-381.
- [26] Yang L, Wang F Y. Application of medical 3D printing porous tantalum in orthopedics[J]. *Journal of Third Military Medical University*, 2019, 41(19): 1859-1866.
- 杨柳, 王富友. 医学 3D 打印多孔钽在骨科的应用[J]. *第三军医大学学报*, 2019, 41(19): 1859-1866.
- [27] Karunakaran R, Ortgies S, Tamayol A, et al. Additive manufacturing of magnesium alloys [J]. *Bioactive Materials*, 2020, 5(1): 44-54.
- [28] Montani M, Demir A G, Mostaed E, et al. Processability of pure Zn and pure Fe by SLM for biodegradable metallic implant manufacturing [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2017, 23(3): 514-523.
- [29] Wen P, Qin Y, Chen Y, et al. Laser additive manufacturing of Zn porous scaffolds: shielding gas flow, surface quality and densification [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(2): 368-376.
- [30] Wang X J, Xu S Q, Zhou S W, et al. Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: a review[J]. *Biomaterials*, 2016, 83: 127-141.
- [31] Zadpoor A A. Bone tissue regeneration: the role of scaffold geometry[J]. *Biomaterials Science*, 2015, 3(2): 231-245.
- [32] Hollander D A, von Walter M, Wirtz T, et al. Structural, mechanical and *in vitro* characterization of individually structured Ti-6Al-4V produced by direct laser forming[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(7): 955-963.
- [33] Snis A, Lausmaa J, Thomsen P, et al. Free-form-fabricated commercially pure Ti and Ti6Al4V porous scaffolds support the growth of human[J]. *The Scientific World Journal*, 2012, 11: 646417.
- [34] Cunningham R, Zhao C, Parab N, et al. Keyhole threshold and morphology in laser melting revealed by ultrahigh-speed X-ray imaging [J]. *Science*, 2019, 363(6429): 849-852.
- [35] Khairallah S A, Anderson A, Rubenchik A M, et al. Simulation of the main physical processes in remote laser penetration with large laser spot size [J]. *AIP Advances*, 2015, 5(4): 047120.
- [36] Demir A G, Previtali B. Additive manufacturing of cardiovascular CoCr stents by selective laser melting [J]. *Materials & Design*, 2017, 119: 338-350.
- [37] Martin A A, Calta N P, Khairallah S A, et al. Dynamics of pore formation during laser powder bed fusion additive manufacturing [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1987.
- [38] Mukherjee T, Zuback J S, De A, et al. Printability of alloys for additive manufacturing [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 19717.
- [39] Takamichi II Da. Physical properties of liquid metal [M]. Beijing: Press of Science, 2006.
- 饭田孝道. 液态金属的物理性能 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [40] Wen P, Jauer L, Voshage M, et al. Densification behavior of pure Zn metal parts produced by selective laser melting for manufacturing biodegradable implants [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2018, 258: 128-137.
- [41] Zhao X L, Li S J, Zhang M, et al. Comparison of the microstructures and mechanical properties of Ti-6Al-4V fabricated by selective laser melting and electron beam melting [J]. *Materials & Design*,

- 2016, 95: 21-31.
- [42] Xu W, Brandt M, Sun S, et al. Additive manufacturing of strong and ductile Ti-6Al-4V by selective laser melting via *in situ* martensite decomposition[J]. *Acta Materialia*, 2015, 85: 74-84.
- [43] Keist J S, Palmer T A. Role of geometry on properties of additively manufactured Ti-6Al-4V structures fabricated using laser based directed energy deposition[J]. *Materials & Design*, 2016, 106: 482-494.
- [44] Facchini L, Magalini E, Robotti P, et al. Ductility of a Ti-6Al-4V alloy produced by selective laser melting of prealloyed powders [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2010, 16(6): 450-459.
- [45] Vandembroucke B, Kruth J. Selective laser melting of biocompatible metals for rapid manufacturing of medical parts[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2007, 13(4): 196-203.
- [46] Schwab H, Palm F, Kühn U, et al. Microstructure and mechanical properties of the near-beta titanium alloy Ti-5553 processed by selective laser melting [J]. *Materials & Design*, 2016, 105: 75-80.
- [47] Thijs L, Verhaeghe F, Craeghs T, et al. A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(9): 3303-3312.
- [48] Herzog D, Seyda V, Wycisk E, et al. Additive manufacturing of metals[J]. *Acta Materialia*, 2016, 117: 371-392.
- [49] Yap C Y, Chua C K, Dong Z L, et al. Review of selective laser melting: materials and applications [J]. *Applied Physics Reviews*, 2015, 2(4): 041101.
- [50] Ljungblad U. Statistical process control applied to additive manufacturing enables series production of orthopedic implants[C/OL]//*Annals of DAAAM & Proceedings*, 2010: 1569 [2020-06-01]. <http://connection.ebscohost.com/c/articles/55675242/statistical-process-control-applied-additive-manufacturing-enables-series-production-orthopedic-implants>.
- [51] Xillo G. The world's first 3D printed total jaw reconstruction[M]. [S. l.]: Mondadori Publishing Group, 2011.
- [52] Zhou M, Cheng Y, Zhou X C, et al. Biomedical titanium implants based on additive manufacture [J]. *Scientia Sinica Technologica*, 2016, 46(11): 1097-1115.
周梦, 成艳, 周晓晨, 等. 基于增材制造技术的钛合金医用植入物[J]. *中国科学: 技术科学*, 2016, 46(11): 1097-1115.
- [53] Elahinia M, Shayesteh Moghaddam N, Taheri Andani M, et al. Fabrication of NiTi through additive manufacturing: a review [J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 83: 630-663.
- [54] Liu J W, Sun Q D, Zhou C A, et al. Achieving Ti6Al4V alloys with both high strength and ductility via selective laser melting[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 766: 138319.
- [55] Luo J P, Sun J F, Huang Y J, et al. Low-modulus biomedical Ti-30Nb-5Ta-3Zr additively manufactured by selective laser melting and its biocompatibility [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2019, 97: 275-284.
- [56] Attar H, Bermingham M J, Ehtemam-Haghighi S, et al. Evaluation of the mechanical and wear properties of titanium produced by three different additive manufacturing methods for biomedical application[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 760: 339-345.
- [57] 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.
- [58] Wang D W, Zhou Y H, Shen J, et al. Selective laser melting under the reactive atmosphere: a convenient and efficient approach to fabricate ultrahigh strength commercially pure titanium without sacrificing ductility [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 762: 138078.
- [59] Song C H, Zhang M K, Yang Y Q, et al. Morphology and properties of CoCrMo parts fabricated by selective laser melting [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 713: 206-213.
- [60] Lu Y J, Wu S Q, Gan Y L, et al. Investigation on the microstructure, mechanical property and corrosion behavior of the selective laser melted CoCrW alloy for dental application [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2015, 49: 517-525.
- [61] Larimian T, Kannan M, Grzesiak D, et al. Effect of energy density and scanning strategy on densification, microstructure and mechanical properties of 316L stainless steel processed via selective laser melting [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2020, 770: 138455.
- [62] Boes J, Röttger A, Becker L, et al. Processing of gas-nitrided AISI 316L steel powder by laser powder bed fusion-microstructure and properties [J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 30: 100836.

- [63] Wen P, Voshage M, Jauer L, et al. Laser additive manufacturing of Zn metal parts for biodegradable applications: processing, formation quality and mechanical properties [J]. *Materials & Design*, 2018, 155: 36-45.
- [64] Shuai C J, Zhou Y Z, Lin X, et al. Preparation and characterization of laser-melted Mg-Sn-Zn alloys for biomedical application [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2016, 28(1): 1-8.
- [65] Gangireddy S, Gwalani B, Liu K M, et al. Microstructure and mechanical behavior of an additive manufactured (AM) WE43-Mg alloy [J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 26: 53-64.
- [66] Wei K W, Zeng X Y, Wang Z M, et al. Selective laser melting of Mg-Zn binary alloys: effects of Zn content on densification behavior, microstructure, and mechanical property [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 756: 226-236.
- [67] Li Y, Pavanram P, Zhou J, et al. Additively manufactured biodegradable porous zinc [J]. *Acta Biomaterialia*, 2020, 101: 609-623.
- [68] Xiao Z N, Liu T T, Liao W H, et al. Microstructure and mechanical properties of TC4 titanium alloy formed by selective laser melting after heat treatment [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(9): 0902001.
肖振楠, 刘婷婷, 廖文和, 等. 激光选区熔化成形 TC4 钛合金热处理后微观组织和力学性能 [J]. *中国激光*, 2017, 44(9): 0902001.
- [69] Baufeld B, Biest O V D, Gault R. Additive manufacturing of Ti-6Al-4V components by shaped metal deposition: microstructure and mechanical properties [J]. *Materials & Design*, 2010, 31: S106-S111.
- [70] Simonelli M, Tse Y Y, Tuck C. Effect of the build orientation on the mechanical properties and fracture modes of SLM Ti-6Al-4V [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 616: 1-11.
- [71] Carter D R, Hayes W C. The compressive behavior of bone as a two-phase porous structure [J]. *The Journal of Bone & Joint Surgery*, 1977, 59(7): 954-962.
- [72] Parthasarathy J, Starly B, Raman S, et al. Mechanical evaluation of porous titanium (Ti6Al4V) structures with electron beam melting (EBM) [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2010, 3(3): 249-259.
- [73] Li S J, Xu Q S, Wang Z, et al. Influence of cell shape on mechanical properties of Ti-6Al-4V meshes fabricated by electron beam melting method [J]. *Acta Biomaterialia*, 2014, 10(10): 4537-4547.
- [74] Hrabe N W, Heintl P, Flinn B, et al. Compression-compression fatigue of selective electron beam melted cellular titanium (Ti-6Al-4V) [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B*, 2011, 99B(2): 313-320.
- [75] Amin Yavari S, Wauthle R, van der Stok J, et al. Fatigue behavior of porous biomaterials manufactured using selective laser melting [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2013, 33(8): 4849-4858.
- [76] Ahmadi S M, Hedayati R, Li Y, et al. Fatigue performance of additively manufactured meta-biomaterials: the effects of topology and material type [J]. *Acta Biomaterialia*, 2018, 65: 292-304.
- [77] Amin Yavari S, Ahmadi S M, Wauthle R, et al. Relationship between unit cell type and porosity and the fatigue behavior of selective laser melted meta-biomaterials [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2015, 43: 91-100.
- [78] Ahmadi S M, Kumar R, Borisov E V, et al. From microstructural design to surface engineering: a tailored approach for improving fatigue life of additively manufactured meta-biomaterials [J]. *Acta Biomaterialia*, 2019, 83: 153-166.
- [79] Ma T, Liu T T, Liao W H, et al. Fatigue properties of Ti-6Al-4V produced by selective laser melting [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(11): 1102012.
马涛, 刘婷婷, 廖文和, 等. 激光选区熔化成形 Ti-6Al-4V 疲劳性能研究 [J]. *中国激光*, 2018, 45(11): 1102012.
- [80] Yin Y, Kang P, Xiao M Z, et al. Effect of heat treatment on microstructure and microhardness of CoCrW alloys processed by selective laser melting [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(10): 1002002.
尹燕, 康平, 肖梦智, 等. 热处理对选区激光熔化 CoCrW 合金组织及显微硬度的影响 [J]. *中国激光*, 2019, 46(10): 1002002.
- [81] Guo M, Zheng Y F. Manufacture technique and clinical application of porous tantalum implant in orthopaedic surgery [J]. *Chinese Journal of Clinical and Basic Orthopaedic Research*, 2013, 5(1): 47-55.
郭敏, 郑玉峰. 多孔钽材料制备及其骨科植入物临床应用现状 [J]. *中国骨科临床与基础研究杂志*, 2013, 5(1): 47-55.
- [82] Wauthle R, van der Stok J, Amin Yavari S, et al. Additively manufactured porous tantalum implants [J]. *Acta Biomaterialia*, 2015, 14: 217-225.
- [83] Thijs L, Montero Sistiaga M L, Wauthle R, et al.

- Strong morphological and crystallographic texture and resulting yield strength anisotropy in selective laser melted tantalum [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(12): 4657-4668.
- [84] Witte F. The history of biodegradable magnesium implants: a review[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(5): 1680-1692.
- [85] Zhao D W, Witte F, Lu F Q, et al. Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: a review from clinical translational perspective [J]. *Biomaterials*, 2017, 112: 287-302.
- [86] Zhang Y F, Xu J, Ruan Y C, et al. Implant-derived magnesium induces local neuronal production of CGRP to improve bone-fracture healing in rats[J]. *Nature Medicine*, 2016, 22(10): 1160.
- [87] Li Y, Zhou J, Pavanram P, et al. Additively manufactured biodegradable porous magnesium[J]. *Acta Biomaterialia*, 2018, 67: 378-392.
- [88] Pawlak A, Chlebus E. Process parameter optimization of laser micrometallurgy of AZ31 alloy [J]. *Interdisciplinary Journal of Engineering Sciences*, 2015, 3(1): 10-15.
- [89] Gieseke M, Tandon R, Kiesow T, et al. Selektives laserstrahlschmelzen von elektron® MAP 43 magnesiumpulver/selective laser melting of elektron® MAP 43 magnesium powder [M/OL]. International trade show & conference for additive manufacturing. Erfurt, Germany: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2016 [2020-06-01]. https://www.researchgate.net/publication/304398182_Selektives_Laserstrahlschmelzen_von_ElektronR_MAP_43_Magnesiumpulver_Selective_Laser_Melting_of_ElektronR_MAP_43_Magnesium_Powder.
- [90] Lucas J, Bastian J, Maximilian V, et al. Selective laser melting of magnesium alloys [J]. *European Cells & Materials*, 2015, 30(S3): 1.
- [91] Yang Y W, Wu P, Lin X, et al. System development, formability quality and microstructure evolution of selective laser-melted magnesium [J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2016, 11(3): 173-181.
- [92] Wang L N, Meng Y, Liu L J, et al. Research progress on biodegradable zinc-based biomaterials [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(10): 1317-1322.
王鲁宁, 孟瑶, 刘丽君, 等. 可降解锌基生物材料的研究进展[J]. *金属学报*, 2017, 53(10): 1317-1322.
- [93] Li G N, Yang H T, Zheng Y F, et al. Challenges in the use of zinc and its alloys as biodegradable metals: perspective from biomechanical compatibility[J]. *Acta Biomaterialia*, 2019, 97: 23-45.
- [94] Venezuela J, Dargusch M S. The influence of alloying and fabrication techniques on the mechanical properties, biodegradability and biocompatibility of zinc: a comprehensive review [J]. *Acta Biomaterialia*, 2019, 87: 1-40.
- [95] Yang H T, Jia B, Zhang Z C, et al. Alloying design of biodegradable zinc as promising bone implants for load-bearing applications [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 401.
- [96] Demir A G, Monguzzi L, Previtali B. Selective laser melting of pure Zn with high density for biodegradable implant manufacturing [J]. *Additive Manufacturing*, 2017, 15: 20-28.
- [97] Grasso M, Demir A G, Previtali B, et al. *In situ* monitoring of selective laser melting of zinc powder via infrared imaging of the process plume [J]. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, 2018, 49: 229-239.
- [98] Wei K W, Wang Z M, Zeng X Y. Element loss of AZ91D magnesium alloy during selective laser melting process [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2016, 52(2): 184-190.
魏恺文, 王泽敏, 曾晓雁. AZ91D 镁合金在激光选区熔化成形中的元素烧损[J]. *金属学报*, 2016, 52(2): 184-190.
- [99] Zumdick N A, Jauer L, Kersting L C, et al. Additive manufactured WE43 magnesium: a comparative study of the microstructure and mechanical properties with those of powder extruded and as-cast WE43 [J]. *Materials Characterization*, 2019, 147: 384-397.
- [100] Wei K W, Wang Z M, Zeng X Y. Influence of element vaporization on formability, composition, microstructure, and mechanical performance of the selective laser melted Mg-Zn-Zr components [J]. *Materials Letters*, 2015, 156: 187-190.
- [101] Klassen A, Forster V E, Körner C. A multi-component evaporation model for beam melting processes[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2017, 25(2): 0250003.
- [102] Ladewig A, Schlick G, Fisser M, et al. Influence of the shielding gas flow on the removal of process by-products in the selective laser melting process [J]. *Additive Manufacturing*, 2016, 10: 1-9.
- [103] Ferrar B, Mullen L, Jones E, et al. Gas flow effects on selective laser melting (SLM) manufacturing performance [J]. *Journal of Materials Processing*

- Technology, 2012, 212(2): 355-364.
- [104] Chen Y, Wen P, Voshage M, et al. Laser additive manufacturing of Zn metal parts for biodegradable implants: effect of gas flow on evaporation and formation quality[J]. Journal of Laser Applications, 2019, 31(2): 022304.
- [105] Bär F, Berger L, Jauer L, et al. Laser additive manufacturing of biodegradable magnesium alloy WE43: a detailed microstructure analysis[J]. Acta Biomaterialia, 2019, 98: 36-49.
- [106] Kubásek J, Vojtěch D, Jablonská E, et al. Structure, mechanical characteristics and *in vitro* degradation, cytotoxicity, genotoxicity and mutagenicity of novel biodegradable Zn-Mg alloys [J]. Materials Science and Engineering C, 2016, 58: 24-35.
- [107] Li H F, Xie X H, Zheng Y F, et al. Corrigendum: development of biodegradable Zn-1X binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr[J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 12190.
- [108] Li Y, Lietaert K, Li W, et al. Corrosion fatigue behavior of additively manufactured biodegradable porous iron[J]. Corrosion Science, 2019, 156: 106-116.
- [109] Li Y, Jahr H, Zhang X Y, et al. Biodegradation-affected fatigue behavior of additively manufactured porous magnesium [J]. Additive Manufacturing, 2019, 28: 299-311.
- [110] Guo M, Li X. Development of porous Ti6Al4V/chitosan sponge composite scaffold for orthopedic applications[J]. Materials Science and Engineering C, 2016, 58: 1177-1181.
- [111] Yang H T, Qu X H, Lin W J, et al. *In vitro* and *in vivo* studies on zinc-hydroxyapatite composites as novel biodegradable metal matrix composite for orthopedic applications [J]. Acta Biomaterialia, 2018, 71: 200-214.
- [112] Lin T C, Cao C, Sokoluk M, et al. Aluminum with dispersed nanoparticles by laser additive manufacturing[J]. Nature Communications, 10(1): 4124.