

文章编号: 2096-3424(2024)01-0035-08

DOI: 10.3969/j.issn.2096-3424.2024.01.002



韩生, 工学博士, 二级教授, 博士生导师。曾获俄罗斯自然科学院外籍院士、国家百千万人才工程及有突出贡献中青年科学家、国务院政府特殊津贴专家、侯德榜化工科技创新奖、首届上海杰出人才、上海市领军人才、上海市优秀技术带头人和上海市“曙光学者”等学术荣誉。上海应用技术大学科学技术研究院院长(军工办主任), 兼任上海高等应用技术研究中心理事长、中国民营科技促进会长三角产业与科技创新研究院常务副院长和秘书长、中国化工学会理事、中国产学研合作促进会理事、中国表面工程协会理事、上海润滑油行业协会理事和专业委员会委员、上海市稀土协会副理事长、上海市化学化工学会理事、上海市科学成果促进会理事等职。先后主持国家自然科学基金项目、上海市科委和教委项目、浙江省重点研发项目(子课题)、中国神华、中国石油、宝武钢铁等横纵向课题 80 余项。长期从事润滑与摩擦相关方向的研究。以第一或通信作者在国内重要期刊上发表研究论文 328 篇(SCI 收录 275 篇), ESI 高被引用论文 13 篇, 申请中国发明专利 160 余项(授权 130 余项), 转让 13 项, 主编/参编教材和专著 4 部。排名第一荣获各类科研成果奖励 20 余项, 其中一等奖 11 项、二等奖 13 项, 包括上海科技进步奖一等奖 1 项和二等奖 2 项、上海市自然科学奖二等奖 1 项、教育部高等学校优秀成果奖(科技进步)二等奖 1 项、中国表面工程协会科学技术奖一等奖 2 项、中国科技产业化促进会科技创新奖一等奖 1 项、中国发明创业成果奖一等奖 1 项、中国产学研创新成果奖 2 项和中国化工学会科学技术基础成果奖二等奖 1 项等。《应用技术学报》副主编。

医用钛合金表面改性及生物摩擦学性能研究进展

韩生, 王媛, 蔺华林, 晏金灿, 薛原, 王宸宸

(上海应用技术大学 化学与环境工程学院, 上海 201418)

摘要: Ti-6Al-4V 合金是目前应用最广泛的骨植入物材料, 尤其应用在人工关节、椎弓根螺钉等植入物领域。然而, 钛合金材料表面的耐磨性不足和生物惰性种植体失效的重要因素。为了延长钛合金种植体的使用寿命, 引入表面改性来提高钛合金的性能是一种可行的解决方案。综述了钛合金材料的特性及当前存在的问题, 随后对其表面生物摩擦学性能和生物活性的研究现状进行了一系列分析, 并进一步综述了钛合金表面的改性手段。结果发现, 通过对钛合金进行表面改性, 同时提高其表面的生物摩擦学性能和生物活性, 在基础科学技术上仍存在一定的挑战。因此, 后续研究工作中应着重考虑钛合金表面多功能化处理设计探讨改性后的作用机理, 这具有重要的理论意义和应用价值。

关键词: Ti-6Al-4V 合金; 表面改性; 生物摩擦学; 生物活性

中图分类号: TB31 **文献标志码:** A

收稿日期: 2023-10-20

基金项目: 上海市晨光计划 A 类项目(2022CGA75); 上海市科技创新行动启明星扬帆专项(22YF1447500); 上海市产业协同创新项目(2021-cyxt1-kj37, XTCX-KJ-2022-70); 上海应用技术大学引进人才基金项目(YJ2022-10); 香料香精化妆品省部共建协同创新中心(1021ZK230016015)资助

作者简介: 韩生(1973-), 男, 教授, 博士。主要研究方向为先进功能润滑材料、摩擦学性能机理研究。E-mail: hansheng654321@sina.com

共同第一作者: 王媛(2003-), 女, 硕士研究生。E-mail: 910059827@qq.com

通信作者: 王宸宸(1993-), 女, 讲师, 博士, 主要研究方向为摩擦学性能机理研究。E-mail: wangchenchen76@163.com

引文格式: 韩生, 王媛, 蔺华林, 等. 医用钛合金表面改性及生物摩擦学性能研究进展[J]. 应用技术学报, 2024, 24(1): 35-42.

Citation: HAN Sheng, WANG Yuan, LIN Hualin, et al. Progress in surface modification and biotribological properties of medical titanium alloys[J]. Journal of Technology, 2024, 24(1): 35-42.



Progress in surface modification and biotribological properties of medical titanium alloys

HAN Sheng, WANG Yuan, LIN Hualin, YAN Jincan, XUE Yuan, WANG Chenchen

(School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Ti-6Al-4V alloy is currently the most widely used bone implant material, especially in the fields of artificial joints, pedicle screws, and other implants. However, the poor wear resistance and biological inertness on the surface of titanium alloy materials are important factors for implant failure. In order to prolong the life of titanium alloy implants, surface modification treatment is a feasible method to improve the performance of titanium alloy. Firstly, the characteristics and current problems of titanium alloy materials were reviewed, and then a series of analysis on the research status of their surface biotribological properties and biological activity were conducted. Furthermore, the surface modification methods of titanium alloys were systematically reviewed. The results have showed that there are still certain challenges in basic science and technology by surface modification of titanium alloys, while improving their surface biotribological properties and biological activity. Therefore, emphasis should be placed on the design of multifunctional treatment for titanium alloy surfaces to explore the mechanism of action after modification in future research, which has important theoretical significance and application value.

Key words: Ti-6Al-4V alloy; surface modification; biotribology; bioactivity.

近年来,随着人口老龄化现象的日益加剧以及人类高能创伤、肿瘤患者的不断增加,全国骨损伤的病例每年约达 300 万例。骨质疏松和关节疾病等慢性疾病已经成为全世界的健康问题,利用人造骨植入物可改善骨缺损和骨疾病,这在整形外科领域一直是基础研究的重点和难点。

钛及钛合金材料因其优良的力学性能、较好的生物相容性以及良好的耐生物腐蚀性,已经广泛应用于骨科内固定系统、人工关节置换等人体硬组织植入领域^[1-3]。其中,Ti-6Al-4V 合金具有优异的组织稳定性、密度低、比强度高以及性价比高等优越的特性,目前已经成为最受欢迎的骨植入物材料^[4]。然而,由于钛合金的强度较低、耐磨损性能较差,限制了它在植入骨领域的应用。因此,提高其耐磨性和力学性能,使用适当的表面改性技术不仅保持了钛及其合金较低的模量、良好的疲劳强度、成形性和可加工性等优良的体属性,而且提高了不同临床应用所需的特定表面性能,从而延长植入体的寿命。

1 医用钛及其合金材料发展

1.1 钛及其合金的特性

钛曾被认为是一种稀有金属,但如今它已成为行业中最重要金属之一。其在 1790 年由格里高

尔(Gregor)在英格兰发现。作为过渡金属,钛元素具有较高的熔点(1 668 °C)。根据钛元素在转变温度(882.5 °C)前后的晶格结构不同,钛元素包括六方晶格结构的 α -Ti(hcp)和体心立方结构的 β -Ti(bcc)。通常,根据室温下显微结构不同,钛合金可分为以下 3 类: α -Ti 合金、 β -Ti 合金和 $(\alpha+\beta)$ -Ti 合金^[5-6]。其中, $(\alpha + \beta)$ -Ti 合金在室温下可稳定存在,且具有更高的强度等优越性能,目前被广泛用作医疗植入物产品。

1.2 医用钛合金作为骨科植入材料存在的问题

Ti-6Al-4V 合金具有较好的生物相容性和耐体液腐蚀性,且具有相对较小的密度(4.5 g/cm³)和较高的比强度(244 Nm/kg)等杰出的力学性能。尽管如此,Ti-6Al-4V 合金仍然存在以下几方面的缺陷^[7-9]。

(1) Ti-6Al-4V 合金最为明显的缺陷是耐磨性较差。该类合金作为骨植入物材料植入体内后,由于植入物界面发生相对运动,将会产生一定的摩擦磨损现象。因摩擦磨损而产生的磨屑碎片中极有可能包含一些金属离子,尤其是有害元素 V,这不仅会引起体内周围骨组织发生溶解反应,其进入到人体血液中还会对人体产生一定的毒副作用。除此之外,植入物在体内的机械力学匹配性也是影响

钛合金材料耐磨性的重要影响因素。当钛合金应用于脊柱骨科手术或作为创伤修复材料时,钛合金植入物直接与人体密质骨接触。相对于人体皮质骨的弹性模量(~ 15 GPa),Ti-6Al-4V合金的弹性模量(~ 110 GPa)为密质骨的7~8倍,这会使得植入物材料与骨之间易出现应力屏蔽效应等问题,从而加剧材料表面的磨损。最终的结果是骨植入物发生无菌性松动而失效。

(2) Ti-6Al-4V合金表面生物活性较低。由于Ti-6Al-4V合金的显微组织结构与人体皮质骨结构存在较大的差距,钛合金植入物材料表面无法诱导新生骨的生成,从而导致钛合金植入物与骨组织界面的化学键合力较差,即骨整合度较低。这也会加速植入物的失效。

(3) 钛合金表面的耐体液腐蚀性能仍需进一步提高。对于大多数金属材料植入物而言,由于植入物长期置于体液中,受到体液腐蚀属于正常情况。相比其它金属,研究表明,钛合金在生理环境中的耐腐蚀性相对较好,这是因为Ti-6Al-4V合金表面极易形成一层稳定的且耐蚀性优越的二氧化钛氧化膜。尽管如此,Ti-6Al-4V合金植入物材料植入体内后,随时间延长,其表面的二氧化钛薄膜仍会被人体生理环境中的氯离子、硫酸根离子等腐蚀性的离子溶解,导致其耐腐蚀性能变差。

以上提到Ti-6Al-4V合金的这些缺陷均会在一定程度上引起植入物材料的植入失败,严重时还需进行二次手术,给患者带来较大的创伤和精神负担。因此,为避免因植入物失效给病人带来的经济以及精神损失,对钛合金植入物材料的表面进行优化改性,是改善其综合性能的有效解决方法。

2 医用钛合金表面的生物摩擦学和生物活性研究现状

目前,在骨科临床手术中,常见的钛合金植入物主要应用于以下几种系统:人工关节替换材料、创伤修复材料和脊柱骨科材料等^[1,10]。针对于不同的骨科疾病,钛合金植入物材料在体内的作用位置、使用要求及适应症存在一定的差异。而且,由于钛合金植入物在体内的接触方式以及微环境各不相同,其应用于不同部位并发生相对运动时,植入物材料之间的接触表面将会产生不同程度的摩擦磨损,进而影响植入物的使用寿命^[11-13]。因此,为改善不同应用体系中钛合金植入物界面的摩擦学性能,需要充分了解钛合金植入物材料在骨科应用领域的配副方式。

2.1 医用钛合金植入物在体内的配副方式

首先,在人工关节置换领域,临床医学实验已经证实钛合金是安全可靠且有效的植入物替换材料。人体关节是人体运动的前提。一旦人体天然关节发生磨损或病变且无法恢复正常时,这将会严重影响患者的运动,进而降低生活品质。因此,为了提高患者的生活质量,通常需要人工关节置换术。人工关节置换主要包括髋关节置换、膝关节置换等小关节置换。在髋关节置换中,使用较多的人工关节头为钛合金材料(硬质材料),而关节臼多为其他金属或陶瓷材料等(硬质材料)^[3,9]。其中,人工膝关节置换系统,主要接触界面为钛合金材料与陶瓷材料等。因此,可以发现在人工置换系统中,人工关节的配副方式主要是钛合金/硬质材料。

其次,在骨科应用领域,钛合金材料还通常用于治疗因高能创伤或暴力外伤等引起的骨骼结构连续性完全或部分断裂,即骨折疾病。目前,治疗骨折最直接有效的方式是通过植入接骨板和螺钉等创伤修复性的植入物材料来帮助骨骼复位愈合。常用的接骨板和螺钉材料大多为钛合金材料,其在体内直接与骨皮质层或松质层接触。这种配副方式为钛合金材料/骨皮质层或松质层(硬质材料/软质材料)^[2,14-16]。

另外,钛合金植入物在整形外科领域脊柱椎弓根内固定系统中还有着难以替代的位置^[17]。脊柱是人体的轴向骨骼,因其具有支撑躯干、保护内脏器官和脊髓神经的功能,常被称为“人体的第二生命线”。据统计,在中国患有脊柱疾病的老年人占比在97%左右,而且患病人群逐渐年轻化^[18]。自上世纪50年代以来,全球脊柱骨科行业经历了巨大的进步,临床治疗技术以及脊柱骨科材料也在不断的发展。尽管中国的脊柱骨科行业起步较晚,但是经过近20年的努力,目前中国大部分地区均能成功地进行脊柱临床手术。脊柱骨科手术中内固定系统中用于制作人工椎体和内固定脊柱矫形器的材料,通常为钛合金材料。这种植入物材料植入体内,长期与人体骨接触。该种组织系统存在的配副方式也体现为钛合金/皮质骨。

综合以上钛合金植入物材料在不同应用系统的配副方式,可以发现,主要可分为2种配副模式:钛合金/硬质材料和钛合金/皮质骨。

2.2 钛合金的摩擦配副材料对摩擦学行为的影响研究

医用钛合金作为骨植入物使用时,钛合金的摩擦学性能对植入物的寿命有着很大的影响。研究

表明,钛合金的摩擦配副材料不同,其在体内发生的摩擦学行为也存在差异^[19]。Molinari等^[20]和Straffelini等^[21]同样研究了钛合金与不同配副对磨时的磨损行为。结果发现,在低载荷下,Ti-6Al-4V与AISI M2对磨时的磨损率高于Ti-6Al-4V/Ti-6Al-4V,这也归因于摩擦配副材料的不同。因此,为了研究钛合金植入物的摩擦学特性,需要根据钛合金植入物在体内的配副方式,确定钛合金的摩擦配副材料。

钛合金植入物在体内包括钛合金/硬质材料和钛合金/骨骼材料2种对磨方式。目前已有大量的研究着重于评价钛合金材料与硬质材料对磨时的摩擦学性能,其摩擦端面材料大多为一些金属或硬质无机材料等。例如,Sahasrabudhe等^[22]将氧化铝球作为配副材料,并通过与Ti-6Al-4V对磨研究其摩擦学性能。Xu等^[23]将 Si_3N_4 陶瓷球作为医用钛合金材料的摩擦对副材料,并评价了其生物摩擦学性能。此外,在钛合金/骨骼材料配副体系中,由于生物体的皮质骨组织与金属或其他硬组织材料完全不同,因此有必要考察皮质骨和钛合金间的摩擦学特性。

目前,为了提高钛合金种植体在不同应用领域的耐磨性,对钛合金进行表面改性是一种可行的解决方案。理想的植入材料应具有良好的生物活性,并能够诱导周围骨组织的再生^[24]。

然而,钛合金材料的表面具有生物惰性,其作为骨植入物的骨整合是极其不足的,甚至还会加速植入物的无菌松动,最终植入失败。因此,根据植入物与周围骨组织的骨整合机制,通过表面改性手段来提高钛合金的表面生物活性是克服以上问题的有效方法^[25-29]。下面详细论述了钛合金的制备方法和研究现状。

3 医用钛合金表面改性研究现状

表面改性是一种在不改变原材料优良性能的前提下,提高材料表面综合性能的处理方法。在生物医学领域,为了满足医用钛合金在临床医学上的要求,表面改性技术可以用来提高钛合金表面的耐磨性、体液耐腐蚀性和生物活性,成为近年来医用钛合金研究的热点^[26,30-32]。目前,钛合金的表面处理方法根据处理效果的不同可分为以下2种技术手段:表面织构设计和表面涂层设计。而且,伴随着改性技术的不断涌现,钛合金表面改性的研究趋势也朝着加工工艺简单可操作、成本较低以及多种技术手段复合处理的方向发展。

3.1 表面织构化改性的方法

表面织构化改性是指通过外部的处理方法在材料的表面加工出图案化的结构,从而达到优化材料表面性能的作用。常见的织构化图案有沟槽形、圆凹坑形、堆叠圆环形以及网格形凹痕等^[25,33-34]。

目前,表面织构图案化设计的加工方法主要包括:电火花加工、聚焦离子束加工^[35-37]、化学刻蚀、表面喷砂/抛丸/磨料喷射技术和激光加工技术^[8]等。在这些加工手段中,由于处理方法均存在一些缺陷,激光织构化因其加工技术工艺简单可行、环境友好、精准可控以及无生物毒性,目前已经成为了市场上最具有竞争力的一种技术,同时也引起了许多研究人员的关注^[38-39]。激光加工技术实际上是通过直接吸收激光能量来去除材料的过程,也称作激光烧蚀。根据激光能量与材料的相互作用,激光烧蚀可分为:热解和光解。在热解过程中,激光能量被基体材料吸收后转化为热量,导致表面温度升高,使得材料从表面熔化蒸发。而光解过程主要是吸收的光子能量能够引起化学反应,从而克服了分子的化学结合能。这也称为“冷消融”^[40-41]。目前,激光织构化加工技术在生物医学领域有较好的应用前景^[25]。

3.2 激光织构化对改善钛合金生物活性的研究

已有研究表明,采用表面织构化设计在钛合金表面制备微结构,可以用来提高钛合金种植体的骨整合能力^[42]。其中,通过激光织构法构建微结构是一种简单无毒有效的方法,也受到了许多科研人员的青睐。Liu等^[43]通过飞秒激光(2.55 J/cm^2)照射已浸泡在羟基磷灰石溶液中的钛合金,并在其表面加工了微结构。实验结果证明,带有激光诱导微图案的钛合金表面的生物活性得到了明显的改善。Alexandre等^[44]也采用飞秒激光技术在钛合金表面加工出了具有良好生物活性的柱状图案和激光诱导周期图案。

通过激光织构改善钛合金表面生物活性的作用机理可归纳为以下几个方面^[45-46]:①表面织构可以提高材料表面的润湿性能以及改变表面的粗糙度、晶粒大小等,这些均会改善钛合金表面的细胞行为;②表面微结构的存在对钛合金表面类羟基磷灰石的形成有一定的诱导效应,从而进一步促进细胞的增值和分化;③织构后钛合金表面活性涂层(如金红石、锐钛矿)的形成改善了钛合金表面的生物活性。以上的研究结果均表明,通过激光加工技术对人体植入物表面进行优化,具有重大的研究意义。

综合以上对钛合金表面织构化改性的研究现状以及作用机理分析,可以发现,通过激光加工手段在钛合金表面织构微沟槽图案,可同时用来提高材料表面的生物活性以及生物摩擦学特性。

3.3 表面涂层的构建方法以及分类

除了表面织构化改性方法之外,为了提高钛合金表面的性能,表面涂层技术在钛合金表面处理领域也是一种非常重要的加工手段^[47-49]。根据急需改进的性能,可以在钛合金表面制备满足不同需求的涂层,如抗磨涂层、生物活性涂层、抗腐蚀涂层和抗冲蚀磨损涂层等。

目前,用于构建涂层的表面处理方法有许多,常用的方法主要包括微弧氧化法^[36]、等离子喷涂法、电化学沉积法、化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)、物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)、溶胶-凝胶法^[50]和化学组装法等。上述提到的涂层构建方法均存在明显的缺点。溶胶-凝胶法是采用具有高活性的化合物作为前驱体,在相应的溶剂中搅拌至混合均匀,形成稳定的溶胶体系。随后,采用浸涂、旋涂和喷涂的方法将溶胶溶液涂覆在清洁的基体表面,最后将样品干燥烧结,形成稳定的涂层。溶胶-凝胶法具有以下优点:①该方法制备的涂层材料可以获得分子水平上的均匀;②该方法可用于制备均匀的混合涂层;③与固相反应相比,该反应条件温和,易于进行。对于载荷要求不高的环境,可优先考虑该方法。

为了延长钛合金植入物在人体内的寿命,选择能够同时满足耐磨性和生物活性的涂层是目前亟需解决的问题。通过调研文献发现,依照涂层特性的不同,可将耐磨性涂层分为 3 类:高硬度抗磨涂层^[51]、耐磨复合涂层^[52]和自润滑耐磨涂层^[49,53]。在 3 种耐磨涂层中,由于自润滑涂层承载能力高、耐磨性好、润滑性能优异以及相对稳定等优点,近年来吸引了许多科研工作者的关注。

生物活性涂层可根据其物化性能分为无机活性涂层、有机活性涂层和有机-无机复合涂层。无机活性涂层是在单一磷灰石涂层的基础上发展起来的。研究表明,由于磷灰石是人皮质骨的主要组成成分,在钛合金表面构建磷灰石涂层具有良好的生物应用前景。Khun 等^[54]通过大气等离子喷涂将羟基磷灰石涂层沉积在 Ti-6Al-4V 衬底上,并探究了涂层的力学性能、构成和生物摩擦学性能。尽管该类涂层生物活性优异,但是由于该涂层与基底材料的结合力较差,且羟基磷灰石涂层在模拟体液中也极易发生降解,因此这在一定程度上影响了该

类涂层在生物医学领域的应用。除此之外,许多研究人员还开发了其它无机活性涂层。例如,Asgar 等^[55]采用电泳沉积法在钛合金基底表面构建了氧化石墨烯涂层。第二类为有机活性生物涂层。有机活性涂层是指将具有生物活性的有机物分子通过组装接枝的方式修饰在基底材料表面,用于改善材料表面的生物活性。然而,这种有机活性涂层仍存在力学强度较差、耐磨性差以及易破碎等缺陷^[56],因此,为弥补其不足,研究人员提出了有机-无机复合涂层的概念。Molaei 等^[57]采用电泳沉积法在钛材料表面涂覆壳聚糖/埃洛石纳米管涂层,结果发现该复合涂层可通过诱导磷灰石的形成来促进骨细胞的分化。

综合以上对耐磨性涂层和生物活性涂层的分类研究,为提高医用钛合金在生理环境中不同位置下的耐磨性和生物活性,在钛合金表面构建生物相容性较好且力学性能匹配的耐磨涂层材料是一种有效的解决思路。下面对国内外钛合金表面的涂层构建及其在不同摩擦体系下的摩擦学性能影响进行了综述。

3.4 表面复合改性对改善钛合金性能的研究

目前,通过结合表面涂层改性技术和表面织构化的优势来改善材料表面的性能,是一种高效可行的表面处理手段^[7]。这种双重处理的方法主要包括 2 种:一种是“表面织构化+表面涂层”,另一种是“表面涂层+表面织构化”^[58-63]。研究表明,在 2 种双重处理方法中,“表面涂层+表面织构化”方法已经被认为可以充分发挥表面涂层的积极作用以及表面织构化图案的优势。而且,该种表面涂层与表面纹理化的结合可以在改善基底表面的性能上达到“1+1>2”的效果。

迄今为止,多项研究表明,材料表面织构化后沉积润滑涂层可以有效地改善金属基体的摩擦学行为。这种双重处理改性的方法对于改善基底表面的生物活性也有着积极的作用。前面已经提到,表面的织构化结构能够稳定骨-种植体界面,增加界面的结合强度,减少关节融合过程中的微运动,还可携带药物或生物材料颗粒等,从而促进骨整合。将生物活性涂层沉积在具有微结构的种植体表面,这对植入物在体内的骨整合有更加明显的促进作用。Meng 等^[64]首先通过激光技术在 Ti-6Al-4V 上加工了微孔阵列,经过反复试验条件筛选,在最佳激光参数下获得了合适的微孔图案,并在此基础上通过电泳沉积技术涂覆了羟基磷灰石涂层,发现骨整合能力显著增强。这是因为纹理化的 Ti-6Al-4V

表面便于捕获纳米羟基磷灰石粒子并将其在沉积在表面,从而提高了材料表面的生物活性和承载能力。Kurella 等^[65]在 Ti-6Al-4V 表面进行了图案化处理和氧化锆 (ZrO₂) 涂层设计,增大 ZrO₂ 涂层在基底表面的比表面积,实现材料表面化学和物理之间的转化。而且还有利于与不同尺度的蛋白质、细胞和组织进行有效接触,进而提高其在生物环境中的化学和机械性能。以上多项研究结果表明,表面复合改性技术可以更加高效地改善钛合金表面的性能^[66]。

4 结 语

目前,许多研究集中在钛合金与硬质材料摩擦体系下钛合金表面的改性处理。而在该体系下的表面改性研究工作中仍然存在一些急需改进的问题:①钛合金表面经过改性处理后,其表面的生物活性与耐磨性无法同时兼顾;②经织构化改性的图案参数争议较大;③经涂层改性后的涂层面临不稳定、界面结合力较差等问题。此外,有关钛合金/皮质骨摩擦体系下钛合金表面改性的研究工作几乎未见报道。这一工作面临的难点主要是由于皮质骨具有各向异性的特点,钛合金与皮质骨摩擦副体系的摩擦磨损机制不明确,导致该体系中钛合金表面的改性研究没有得到指导性进展。期望在未来可以对材料表面进行其它微结构的设计,如仿鲨鱼皮结构等,以提高其表面性能,研究其在生物医用材料领域的应用。以及可以通过在表面设计微结构或表面复合处理方式,进一步实现钛合金表面耐磨性以及生物活性的提高。

参考文献:

- [1] RACK H J, QAZI J I. Titanium alloys for biomedical applications [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2006 (26) : 1269-1277.
- [2] YAVARI S A, STOK J V D, CHAI Y C, *et al.* Bone regeneration performance of surface treated porous titanium [J]. *Biomaterials*, 2014, 35 (24) : 6172-6181.
- [3] MCCARTY C P, PARK S H, HO N C, *et al.* Taper material loss in total hip replacements: is it affected by joint friction [J]. *The Journal of Bone & Joint Surgery*, 2022, 104 (9) : 796-804.
- [4] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, *et al.* Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants : a review [J]. *Progress in Materials Science*, 2009, 54 (3) : 397-425.
- [5] LIU Y, WANG F, YING J, *et al.* Biomechanical analysis and clinical observation of 3D-printed acetabular prosthesis for the acetabular reconstruction of total hip arthroplasty in Crowe III hip dysplasia [J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2023 (11) : 1219745.
- [6] NIINOMI M, AKAHORI T, TAKEUCHI T, *et al.* Mechanical properties and cyto-toxicity of new beta type titanium alloy with low melting points for dental applications [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2005, 25 (3) : 417-425.
- [7] LIN N, LI D, ZOU J, *et al.* Surface texture-based surface treatments on Ti-6Al-4V titanium alloys for tribological and biological applications: a mini review [J]. *Materials (Basel)* 2018, 11 (4) : 487.
- [8] BANERJEE D, WILLIAMS J. Perspectives on titanium science and technology [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61 (3) : 844-879.
- [9] CARAPETO A, SERRO A, NUNES B, *et al.* Characterization of two DLC coatings for joint prosthesis: the role of albumin on the tribological behavior [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204 (21-22) : 3451-3458.
- [10] KHORASANI A, GOLDBERG M, DOEVEN E, *et al.* Titanium in biomedical applications properties and fabrication: a review [J]. *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, 2015, 5 (8) : 593-619.
- [11] QU J, BLAU P, WATKINS T, *et al.* Friction and wear of titanium alloys sliding against metal, polymer, and ceramic counterfaces [J]. *Wear*, 2005, 258 (9) : 1348-1356.
- [12] SHI W, DONG H. Improvement in the tribological properties of UHMWPE sliding against Ti-6Al-4V by surface modification [J]. *Journal of Shanghai University*, 2005 (9) : 164-171.
- [13] PAN Y, XIONG D, MA R. A study on the friction properties of poly (vinyl alcohol) hydrogel as articular cartilage against titanium alloy [J]. *Wear*, 2007, 262 (7-8) : 1021-1025.
- [14] GORIAINOV V, COOK R, LATHAM J, *et al.* Bone and metal: an orthopaedic perspective on osseointegration of metals [J]. *Acta Biomaterialia*, 2014, 10 (10) : 4043-4057.
- [15] DAVIM J, MARQUES N. Dynamical experimental study of friction and wear behaviour of bovine cancellous bone sliding against a metallic counterface in a water lubricated environment [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, 152 (3) : 389-394.
- [16] YU H, CAI Z, ZHOU Z, *et al.* Fretting behavior of cortical bone against titanium and its alloy [J]. *Wear*, 2005, 259 (7-12) : 910-918.
- [17] 陈景杨, 洪泽鑫, 陈亮, 等. 3D打印技术在骨科医疗器械中的研究进展 [J]. *中国医疗器械杂志*, 2023,

- 47 (5) : 533-538.
- [18] 张家振, 翟豹, 阿茹罕, 等. 骨科植入器械动物研究关注点探讨 [J]. 中国医疗器械杂志, 2023, 47 (5) : 550-556.
- [19] WANG Q, GE S. Comparison of biotribology of swine compact bone against UHMWPE [J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2007, 17 (1) : 133-137.
- [20] MOLINARI A, STRAFFELINI G, TESI B, *et al.* Dry sliding wear mechanisms of the Ti-6Al-4V alloy [J]. *Wear*, 1997 (208) : 105-112.
- [21] STRAFFELINI G, MOLINARI A. Dry sliding wear of Ti-6Al-4V alloy as influenced by the counterface and sliding conditions [J]. *Wear*, 1999 (236) : 328-338.
- [22] SAHASRABUDHE H, BANDYOPADHYAY A. In situ reactive multi-material Ti-6Al-4V calcium phosphate-nitride coatings for bio-tribological applications [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2018 (85) : 1-11.
- [23] XU Y, LI Z, ZHANG G, *et al.* Electrochemical corrosion and anisotropic tribological properties of bioinspired hierarchical morphologies on Ti-6Al-4V fabricated by laser texturing [J]. *Tribology International*, 2019 (134) : 352-364.
- [24] WANG C, HU H, LI Z, *et al.* Enhanced osseointegration of titanium alloy implants with laser microgrooved surfaces and graphene oxide coating [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (43) : 39470-39483.
- [25] RIVEIRO A, MAÇON A, DEL VAL J, *et al.* Laser surface texturing of polymers for biomedical applications [J]. *Frontiers in Physics*, 2018 (6) : 0016.
- [26] SKEDUNG L, ARVIDSSON M, CHUNG J, *et al.* Feeling small: exploring the tactile perception limits [J]. *Scientific Reports*, 2013 (3) : 02617.
- [27] ZHANG K, BADREDDINE H, SAANOUNI K. Ductile fracture prediction using enhanced CDM model with Lode angle-dependency for titanium alloy Ti-6Al-4V at room temperature [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2022 (27) : 116462.
- [28] JIANG N, GUO Z, SUN D, *et al.* Promoting osseointegration of Ti implants through micro/nanoscaled hierarchical Ti phosphate/Ti oxide hybrid coating [J]. *ACS Nano*, 2018, 12 (8) : 7883-7891.
- [29] KURELLA A, DAHOTRE N. Surface modification for bioimplants: the role of laser surface engineering [J]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2005, 20 (1) : 5-50.
- [30] LIU X, CHU P, DING C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2004, 47 (3-4) : 49-121.
- [31] JEMAT A, GHAZALI M, RAZALI M, *et al.* Surface modifications and their effects on titanium dental implants [J]. *BioMed Research International*, 2015 (2015) : 791725.
- [32] KUMARI R, SCHARNWEBER T, PFLEGING W, *et al.* Laser surface textured titanium alloy (Ti-6Al-4V)-part II-studies on bio-compatibility [J]. *Applied Surface Science*, 2015 (357) : 750-758.
- [33] ARSLAN A, MASJUKI H, KALAM M, *et al.* Surface texture manufacturing techniques and tribological effect of surface texturing on cutting tool performance: a review [J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2016, 41 (6) : 447-481.
- [34] YU C, YU H, LIU G, *et al.* Understanding topographic dependence of friction with micro- and nano-grooved surfaces [J]. *Tribology Letters*, 2013, 53 (1) : 145-156.
- [35] MAYER T, ADAMS D, HODGES V, *et al.* Focused ion beam techniques for fabricating geometrically complex components and devices [M]. Sandia National Laboratories, 2004.
- [36] NAKANO M, ANDO Y. Recent studies on the application of microfabrication technologies for improving tribological properties [J]. *Lubrication Science*, 2011, 23 (3) : 99-117.
- [37] CHANG W, SUN J, LUO X, *et al.* Investigation of microstructured milling tool for deferring tool wear [J]. *Wear*, 2011, 271 (9-10) : 2433-2437.
- [38] BAHARIN A, GHAZALI M, WAHAB J. Laser surface texturing and its contribution to friction and wear reduction: a brief review [J]. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2016, 68 (1) : 57-66.
- [39] AMANOV A, TSUBOI R, OE H, *et al.* The influence of bulges produced by laser surface texturing on the sliding friction and wear behavior [J]. *Tribology International*, 2013 (60) : 216-223.
- [40] WU Z, XING Y, HUANG P, *et al.* Tribological properties of dimple-textured titanium alloys under dry sliding contact [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017 (309) : 21-28.
- [41] ARENAS M, AHUIR-TORRES J, GARCÍA I, *et al.* Tribological behaviour of laser textured Ti-6Al-4V alloy coated with MoS₂ and graphene [J]. *Tribology International*, 2018 (128) : 240-247.
- [42] MUKHERJEE S, DHARA S, SAHA P. Laser surface remelting of Ti and its alloys for improving surface biocompatibility of orthopaedic implants [J]. *Materials Technology*, 2017, 33 (2) : 106-118.
- [43] LIU B, YU W L, XIAO G Y, *et al.* Comparative investigation of hydroxyapatite coatings formed on titanium via phosphate chemical conversion [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2021 (413) : 127093.

- [44] ALEXANDRE, CUNHA, FAROUK O, *et al.* Human mesenchymal stem cell behavior on femtosecond laser-textured Ti-6Al-4V surfaces [J]. *Nanomedicine*, 2015, 10 (5): 725-739.
- [45] STANGO ARUL XAVIER, VIJAYALAKSHMI U. Electrochemically grown functionalized multi-walled carbon nanotubes/hydroxyapatite hybrids on surgical grade 316L SS with enhanced corrosion resistance and bioactivity [J]. *Colloids Surface Biointerfaces*, 2018 (171): 186-196.
- [46] KIZUKI T, TAKADAMA H, MATSUSHITA T, *et al.* Preparation of bioactive Ti metal surface enriched with calcium ions by chemical treatment [J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6 (7): 2836-2842.
- [47] HUANG Y, LUO Q, LI X, *et al.* Fabrication and in vitro evaluation of the collagen/hyaluronic acid PEM coating crosslinked with functionalized RGD peptide on titanium [J]. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8 (2): 866-877.
- [48] HORNBERGER H, VIRTANEN S, BOCCACCINI A. Biomedical coatings on magnesium alloys: a review [J]. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8 (7): 2442-2455.
- [49] JUNG H, CHOI Y, JEONG J, *et al.* Micro/nano-textured hierarchical titanium topography promotes exosome biogenesis and secretion to improve osseointegration [J]. *RSC Advances*, 2016, 6 (32): 26719-26724.
- [50] HAN L, SUN H, TANG P, *et al.* Mussel-inspired graphene oxide nanosheet-enwrapped Ti scaffolds with drug-encapsulated gelatin microspheres for bone regeneration [J]. *Biomaterials Science*, 2018, 6 (3): 538-549.
- [51] DE MELLO J D B, GONCALVES J L, COSTA H L. Influence of surface texturing and hard chromium coating on the wear of steels used in cold rolling mill rolls [J]. *Wear*, 2013, 302 (1-2): 1295-1309.
- [52] YUAN S, LIN N M, ZOU J J, *et al.* In-situ fabrication of gradient titanium oxide ceramic coating on laser surface textured Ti6Al4V alloy with improved mechanical property and wear performance [J]. *JVacuum*, 2020 (85): 109327.
- [53] DENG J, PANG S, WANG C, *et al.* Biotribological properties of Ti-6Al-4V alloy treated with self-assembly multi-walled carbon nanotube coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019 (382): 125169.
- [54] KHUN N, LI Z, KHOR K, *et al.* Higher in-flight particle velocities enhance in vitro tribological behavior of plasma sprayed hydroxyapatite coatings [J]. *Tribology International*, 2016 (103): 496-503.
- [55] ASGAR H, DEEN K, RAHMAN Z, *et al.* Functionalized graphene oxide coating on Ti-6Al-4V alloy for improved biocompatibility and corrosion resistance [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2019 (94): 920-928.
- [56] 孙疆, 石章智, 李亚庚, 等. 面向骨科植入应用的可降解锌基材料研究进展 [J]. *材料工程*, 2022, 50 (11): 11-23.
- [57] MOLAEI A, AMADEH A, YARI M, *et al.* Structure, apatite inducing ability, and corrosion behavior of chitosan/halloysite nanotube coatings prepared by electrophoretic deposition on titanium substrate [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016 (59): 740-747.
- [58] TRIPATHI K, GYAWALI G, AMANOV A, *et al.* Synergy effect of ultrasonic nanocrystalline surface modification and laser surface texturing on friction and wear behavior of graphite cast iron [J]. *Tribology Transactions*, 2017, 60 (2): 226-237.
- [59] ZHAO D P, TANG J C, NIE H M, *et al.* Macro-micronano-featured surface topography of Ti-6Al-4V alloy for biomedical applications [J]. *Rare Metals*, 2018, 37 (12): 1055-1063.
- [60] ZHANG Z, XU R, YANG Y, *et al.* Micro/nano-textured hierarchical titanium topography promotes exosome biogenesis and secretion to improve osseointegration [J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2021 (19): 1-16.
- [61] DENG J, PANG S, WANG C, *et al.* Biotribological properties of Ti-6Al-4V alloy treated with self-assembly multi-walled carbon nanotube coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019 (382): 125169.
- [62] CHEN K, LIU S, WU X, *et al.* Mussel-inspired construction of Ti-6Al-4V hydrogel artificial cartilage material with high strength and low friction [J]. *Materials Letters*, 2020 (265): 127421.
- [63] 牛一旭, 逢显娟, 赵若凡, 等. 利用激光表面织构改善钛铝合金乏油润滑摩擦学性能 [J]. *河南科技大学学报 (自然科学版)*, 2022, 43 (5): 1-6.
- [64] MENG L, WANG A, WU Y, *et al.* Blind micro-hole array Ti-6Al-4V templates for carrying biomaterials fabricated by fiber laser drilling [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015 (222): 335-343.
- [65] KURELLA A, DAHOTRE N. Laser induced multi-scale textured zirconia coating on Ti-6Al-4V [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2006, 17 (6): 565-572.
- [66] JIN L, LI Y, LIU C, *et al.* Friction mechanism of DLC/MAO wear-resistant coatings with porous surface texture constructed in-situ by micro-arc oxidation [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023 (473): 130010.

(编辑 陈红)