

# 钛及钛合金人体植入材料研究进展

武秋池, 纪 箴<sup>✉</sup>, 贾成厂, 陈明营, 吴 超, 邱 倩, 郎朝阳

北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

<sup>✉</sup>通信作者, E-mail: jizhen@mater.ustb.edu.cn

**摘 要** 钛及其合金因其具有低密度、高比强度、低弹性模量、良好的生物相容性和耐蚀性等特点, 被认为是一种理想的人体植入金属材料, 广泛应用于骨关节替换、牙齿修复等方面, 且对其的需求量快速增长; 同时, 钛也存在骨整合率低、抗菌性差、耐磨性差等缺陷, 急需进一步研究和改进。本文介绍了钛及钛合金作为人体植入材料的优异特性, 概述了国内外关于新型  $\beta$  型钛合金、表面改性钛合金、多孔钛合金、钛-陶复合材料的研究进展, 总结了钛及钛合金材料存在的一些问题, 为新型钛及钛合金材料的设计研发, 钛及钛合金综合性能的优化, 钛及钛合金使用寿命的延长提供参考。

**关键词** 钛及钛合金; 复合材料; 植入材料; 研究进展

**分类号** TG146.2

## Research progress on titanium and titanium alloys used as implant materials for human body

WU Qiu-chi, JI Zhen<sup>✉</sup>, JIA Cheng-chang, CHEN Ming-ying, WU Chao, QIU Qian, LANG Zhao-yang

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

<sup>✉</sup>Corresponding author, E-mail: jizhen@mater.ustb.edu.cn

**ABSTRACT** Titanium and titanium alloys are considered as an ideal metal material for human implants because of low density, high specific strength, low elasticity modulus, good biocompatibility, and corrosion resistance. It is widely used in joint replacement and dental restoration, and the demand for titanium and titanium alloys is increasing rapidly. However, the titanium and titanium alloys have the defects to be further studied and improved, such as low osseointegration rate, poor antibacterial property, and low wear resistance. The excellent properties of titanium and titanium alloys were introduced, the research progress on new  $\beta$ -type titanium alloys, surface-modified titanium alloys, porous titanium alloys, and titanium-ceramic composites alloys for human implant materials was summarized, and some problems in the development of titanium alloy materials were discussed in this paper, which provide the reference to design the new human implant materials, optimize the overall performance, and extend the service life of titanium and titanium alloys.

**KEY WORDS** titanium and titanium alloys; composite materials; implant materials; research progress

生物医用金属材料是人类最早利用的生物医用材料之一，医用金属材料得到真正广泛发展和临床应用是在 20 世纪 20 年代以后。随着冶金技术的不断进步和不锈钢的发明，18Cr8Ni 类奥氏体不锈钢开始用于外科，接着具有优异耐磨性、耐腐蚀性、良好生物相容性的钴铬类合金成功地应用于齿科和骨科。20 世纪 40 年代初期，Bothe 等<sup>[1]</sup>发表了有关多种金属种植体与骨之间反应的文章，首次将钛及其合金引入生物医学领域。随后，强度比纯钛更高，耐腐蚀性和密度与纯钛相近的 Ti6Al4V 合金研制成功，极大地促进了钛基合金在临床上的应用。经过半个多世纪的发展，钛合金已取代医用不锈钢和钴基合金，成为最有发展前途的人体硬组织理想替代医用生物金属材料，被泛应用于医学领域。

### 1 人体植入钛及钛合金的优异性能

同其他生物医用金属材料相比，钛及其合金作为理想的人体硬组织替代材料具有优异的性能，主要包括以下几点<sup>[2-3]</sup>：(1) 质轻。钛及钛合金的密度为  $4.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )，仅为不锈钢的 56%。钛及钛合金作为植入体可大幅减轻人体的负荷量，作为医疗器械可减轻医务人员的操作负荷。(2) 弹性模量

低。纯钛的弹性模量约为 110 GPa，仅为不锈钢的 53%。相对于其他生物医用金属材料，钛及其合金植入人体后，可与人体自然骨组织或齿科组织更好地匹配，减少骨组织对植入物的应力屏蔽效应，如图 1 所示<sup>[4]</sup>。(3) 无磁性。钛及钛合金是无磁性金属，不受电磁场和雷雨天气的影响，这有利于使用后的人体安全。(4) 无毒性。钛及钛合金作为植入物不会引起中毒、溶血凝血、发热和过敏等现象，无刺激性、无致癌性和致畸变性，代谢或降解产物对人体无害。(5) 抗腐蚀性。钛及钛合金属于生物惰性金属材料，在人体血液的浸泡环境中具有优异的耐腐蚀性能。(6) 强度高、韧性好。因外伤、肿瘤等因素导致骨或骨关节损害，为建立稳固的骨支架，必须借助弧型板、螺丝钉、人造骨及关节等植入体，这些植入体要长期留置于人体内，会受到人体弯曲、扭转、挤压、肌肉收缩力等作用，要求植入体具有高的强度和韧性。(7) 生物功能性。生物材料在特殊应用时能诱导宿主恰当的应答能力，通过对钛合金表面的改性处理，可使钛合金能够诱导体内蛋白和细胞的生长和粘附，诱导骨组织生长，形成紧密骨髓结合的生物活性功能，以利于植入体初期稳定性。

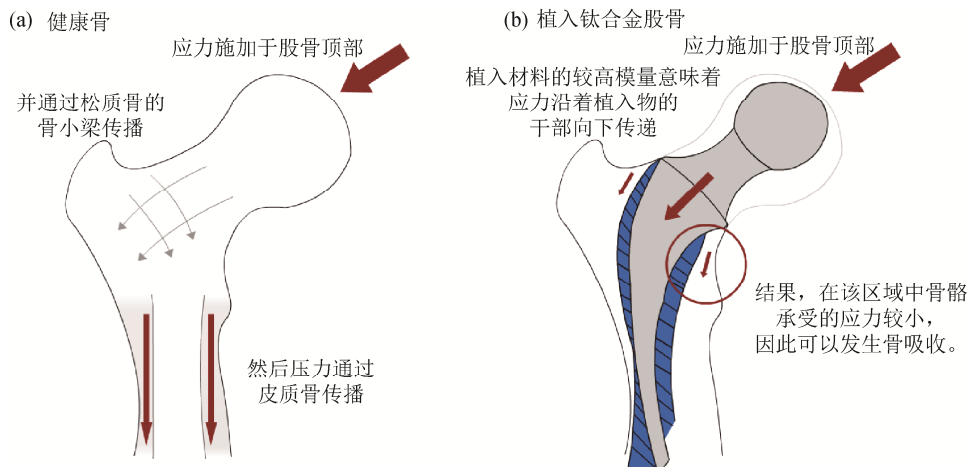


图 1 应力屏蔽效应：(a) 健康股骨；(b) 植入钛合金股骨<sup>[4]</sup>

Fig.1 Stress shielding effect: (a) healthy bone; (b) femoral implant<sup>[4]</sup>

## 2 人体植入钛合金的种类以及研究进展

### 2.1 $\beta$ 型钛合金

钛具有两种同素异形体—室温  $\alpha$  相和高温  $\beta$  相， $\beta$  相的钛具有更好的力学性能和生物相容性，所以制备  $\beta$  型钛合金人体植入材料是研究重点，研究表明，加入稳定剂可以在较低温度下得到  $\beta$  相的钛，稳定剂有钒、钽、铌、钼、镍、铬、铁等。

Sakaguchi 等<sup>[5]</sup>通过添加不同质量分数的 Ta 研究 Ti-30Nb-XTa-5Zr 合金弹性模量的变化 ( $X=0$ 、5%、10%、15%、20%)，当 Ta 质量分数低于 10% 时，合金显示出应力诱发马氏体 (stress-induced martensite, SIM) 相变行为，其微观结构由  $\beta$  相和  $\omega$  相组成；随着 Ta 质量分数的增加，弹性模量降低，合金变得更有弹性；当 Ta 质量分数超过 15% 时， $\beta$  相在合金中占据主导地位。李元元等<sup>[6]</sup>利用粉末冶

金方法制备出(Ti69.7Nb23.7Zr4.9Ta1.7)94Fe6 超细晶复合材料, 其屈服强度高达 2425 MPa, 断裂强度高达 2650 MPa, 断裂应变达 0.0691, 平均弹性模量低至 52 GPa, 是优异的生物医用候选材料, 不仅如此, 其耐磨性也要比市售的 Ti-6Al-4V 和 Ti-13Nb-13Zr 合金要好。Raducanu 等<sup>[7]</sup>比较了铸态 Ti-10Zr-5Nb-5Ta 合金与累积叠轧焊 (accumulative roll bonding, ARB) 钛合金的耐腐蚀性, 累积叠轧焊加工的钛合金呈现出比铸态钛合金更好的耐腐蚀性。

## 2.2 表面改性钛合金

表面改性钛合金也是人体植入钛合金的研究热点。对钛合金的表面改性主要是为了提升材料的生物相容性、耐磨性、抗腐蚀性、抗菌性等。目前, 对钛合金表面改性的方法主要有激光脉冲沉积、溶胶-凝胶、电化学沉积法、微弧氧化法、等离子喷涂法、离子注入法、表面微纳化等<sup>[8]</sup>。

许多研究中发现, 通过化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 方法在金属钛表面上生成的类金刚石碳 (diamond-like carbon, DLC) 涂层能提高钛合金的摩擦、耐腐蚀和生物相容性能<sup>[9-11]</sup>。但是类金刚石碳涂层的热膨胀系数与钛差别很大, 导致涂层黏附性差<sup>[12]</sup>, 可以通过加入中间层来克服这一缺点。Kim 等<sup>[13]</sup>利用化学气相沉积技术制备了

具有类金刚石碳涂层的钛合金, 并在涂层与合金中间加入了非晶硅中间层, 结果表明, 这种表面改性钛合金在模拟体液腐蚀环境中, 其耐腐蚀性得到改善。Korn 等<sup>[14]</sup>在 6 只雌性柏林小型猪中插入 36 个螺钉型金属钛种植体, 其中 12 个未涂覆涂层, 12 个涂覆含硫酸软骨素的胶原涂层, 12 个涂覆含硫酸化透明质酸的胶原涂层, 在 4 周愈合期之后, 发现含有硫酸软骨素胶原涂层的植入体比含有硫酸化透明质酸胶原涂层的植入体的骨成熟度更高, 但是在 8 周愈合期之后, 没有太大差异。

通过化学氧化法、阳极氧化法等可以对金属钛表面进行氧化着色处理, 在基体表面形成氧化层, 提高钛合金基体在人体环境下的耐磨性、抗腐蚀能力。Tsukanaka 等<sup>[15]</sup>将纯钛板和钛线样品在 60 °C、5 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液中静置 24 h, 紧接着在 600 °C 下热处理 1 h, 通过对比处理过和未处理过样品, 研究了碱热处理和热处理对金属钛培养体周围成骨细胞增殖和分化的影响。研究发现, 经表面处理钛板上的细胞在刚开始分化快速, 随着时间推移两组没有较大差异, 但是通过扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 观察发现, 经表面处理钛板上的成骨细胞小而圆, 而未经处理钛板上的成骨细胞大而平坦, 如图 2 所示。

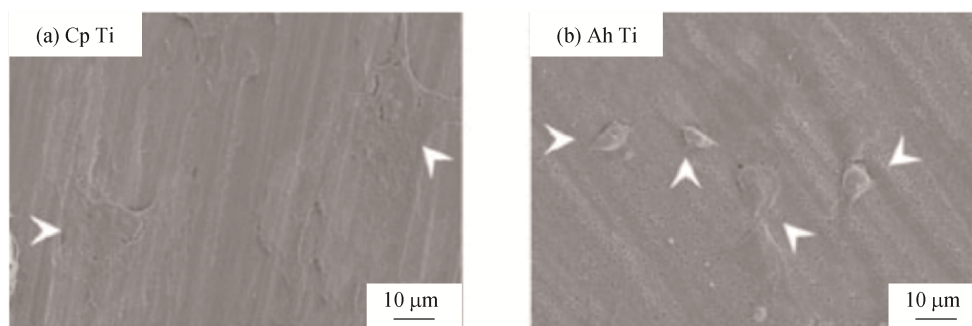


图 2 未经处理钛板 (a) 和经表面处理钛板 (b) 上的成骨细胞显微形貌<sup>[15]</sup>

Fig.2 SEM images of osteoblast on the pure titanium plate (a) and the surface-treated titanium plate (b)<sup>[15]</sup>

## 2.3 多孔钛合金

钛及钛合金虽然是目前最好的生物金属材料, 但是仍存在弹性模量过大、生物力学性能与人体骨组织不匹配等问题, 而多孔结构恰恰可以解决这一问题。多孔结构不仅可以降低钛及其合金的弹性模量, 同时孔洞的存在也为骨细胞的增殖提供场所, 并且孔洞可使营养物质进入植入体的内部, 促进植入体与人骨复合, 减少炎症的发生。多孔钛合金植入物表面上存在两种类型的孔: 通过使用造孔剂产生的大孔 (>100 μm) 以及细小的微孔 (约 10 μm)。

Rao 等<sup>[16]</sup>利用 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 作为发泡剂, 将 TiH<sub>2</sub> 与 Nb、Zr 粉末复合, 并分两次烧结制备具有不同孔隙率 (6.06%~62.80%) 的多孔 Ti-Nb-Zr 合金, 如图 3 所示。通过扫描电子显微镜观察发现, Ti-Nb-Zr 合金中颗粒之间存在微孔, 在低孔隙率的样品中, 孔洞的连通靠微孔相连, 但在高孔隙率的样品中, 大孔与微孔相互连接。

对于能够促进细胞繁殖的最佳孔径, 至今还没有一个统一的结论。Hollander 等<sup>[17]</sup>利用直接激光成形制备出多孔的 Ti-6Al-4V 样品, 经 14 天活/死染

色显示, 细胞在  $500\ \mu\text{m}$  的孔中过度生长, 但是在  $700\ \mu\text{m}$  和  $1000\ \mu\text{m}$  的孔中没有过度生长, 呈现圆形的生长模式。Xue 等<sup>[18]</sup>将多孔纯钛样品(孔隙率为 27%, 孔径为  $100\sim 800\ \mu\text{m}$ )与无孔样品进行对比分析, 发现多孔样品的细胞数量在 3 天和 10 天显著增加, 21 天后, 在多孔样品中细胞开始覆盖孔隙, 呈现多层生长情况, 样品表面有较多的细胞外基质,

但是无孔样品中细胞在表面单层分布, 细胞外基质较少。作者进一步分析表明, 细胞不能生长在尺寸小于  $100\ \mu\text{m}$  的毛孔中, 当孔隙小于  $150\ \mu\text{m}$  时, 细胞伸长与相邻细胞形成细胞桥跨越毛孔; 在大于  $200\ \mu\text{m}$  的孔中, 细胞才能在毛孔中生长; 如图 4 所示, 如果孔径小于  $150\ \mu\text{m}$ , 细胞直接穿过毛孔; 如果孔径大于  $200\ \mu\text{m}$ , 细胞会长入毛孔。

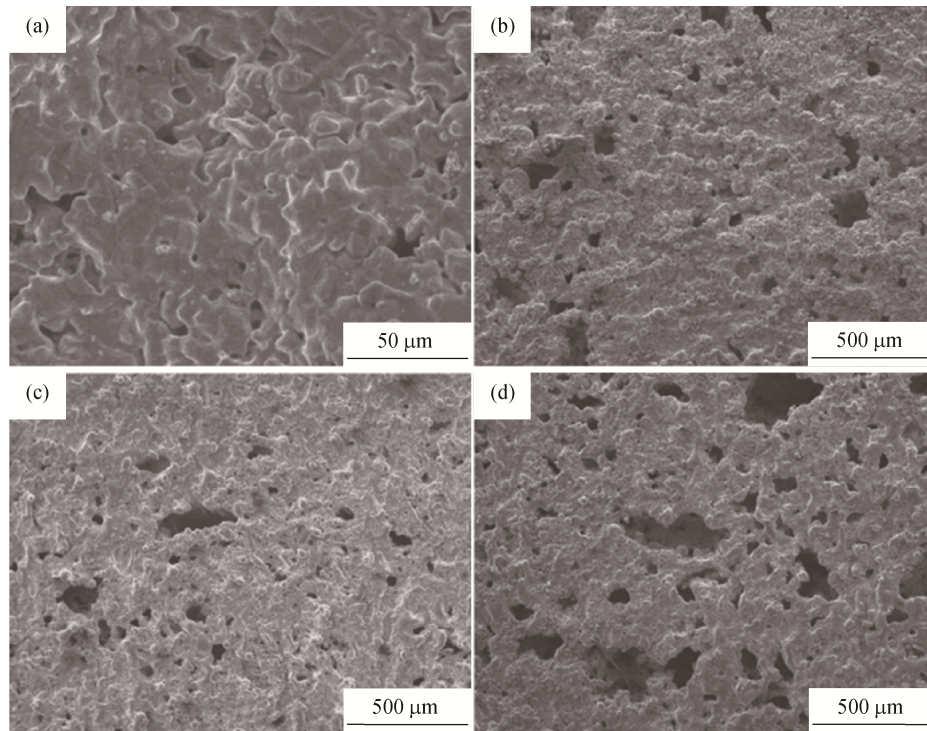


图 3 添加不同质量分数  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  发泡剂制备的具有不同孔隙率的 Ti-20Nb-15Zr 钛合金显微形貌: (a)  $0\% \text{NH}_4\text{HCO}_3$ , 孔隙率 6.06%; (b)  $20\% \text{NH}_4\text{HCO}_3$ , 孔隙率 37.9%; (c)  $35\% \text{NH}_4\text{HCO}_3$ , 孔隙率 50.5%; (d)  $50\% \text{NH}_4\text{HCO}_3$ , 孔隙率 62.8%<sup>[16]</sup>

Fig.3 SEM images of Ti-20Nb-15Zr alloys in different porosities prepared by  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  in different mass fractions as foaming agent: (a)  $0\% \text{NH}_4\text{HCO}_3$ , porosity 6.06%; (b)  $20\% \text{NH}_4\text{HCO}_3$ , porosity 37.9%; (c)  $35\% \text{NH}_4\text{HCO}_3$ , porosity 50.5%; (d)  $50\% \text{NH}_4\text{HCO}_3$ , porosity 62.8%<sup>[16]</sup>

除了研究孔隙大小与细胞增殖之间的关系, 多孔材料的孔隙度与其力学性能也是密切相关。Attar 等<sup>[19]</sup>利用选择性激光融化制备出三种不同孔隙率(10%、17%和 37%)的纯钛和 Ti-TiB 复合材料, 结果表明多孔纯钛的屈服强度( $113\sim 350\ \text{MPa}$ )和弹性模量( $13\sim 68\ \text{GPa}$ )远低于多孔 Ti-TiB 复合材料的屈服强度( $234\sim 767\ \text{MPa}$ )和弹性模量为( $25\sim 84\ \text{GPa}$ )。造成性能差异的主要原因是 TiB 颗粒在样品中起到了强化效应。但是随着孔隙率的增加, 二者弹性模量、屈服强度和抗压强度都逐渐降低。虽然 37% 的多孔纯钛和 37% 的多孔 Ti-TiB 复合材料的弹性模量均与人骨相似, 但是从图 5 中多孔 Ti-TiB 复合材料样品的  $\mu\text{-CT}$  图像分析可知, 三种不同孔隙率样品在压缩实验的早期阶段都会因多孔区域支

柱的延性不足而产生裂缝, 裂缝在支柱中成核并在整个结构中传播。

毛梦芸<sup>[20]</sup>利用选择性激光烧结制备出内芯致密、外层空隙的多孔 Ti6Al4V 试样和全空隙的多孔 Ti6Al4V 试样, 经检测发现, 在孔隙率相同时, 内芯致密、外层空隙组抗压强度明显高于全层空隙组, 表明在多孔设计中, 增加内芯致密结构可增强总体抗压强度, 在促进骨结合的同时保证种植体强度。

#### 2.4 钛-陶复合材料

如今, 生物活性陶瓷发展迅猛, 磷酸钙陶瓷、玻璃陶瓷等已成功应用在生物医疗领域。将陶瓷与钛及钛合金结合, 可以提高钛及钛合金的耐高温性、硬度和生物活性。因此, 钛-陶复合材料是近几年来研究的热点之一。

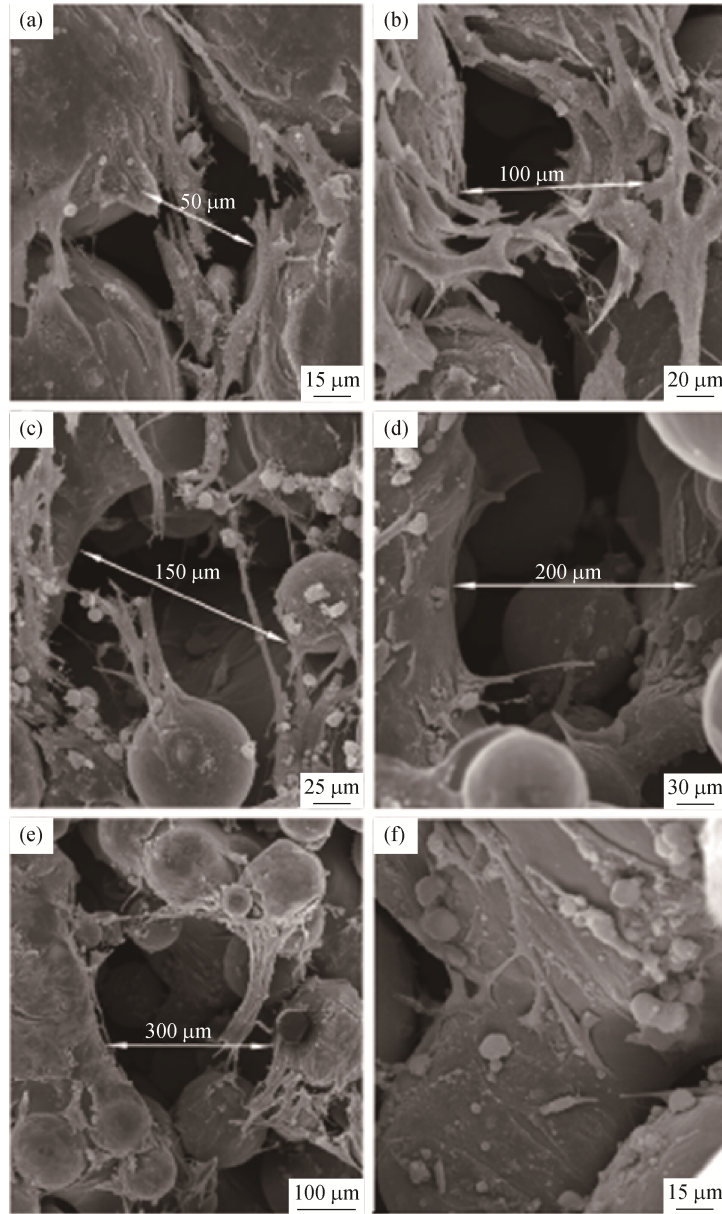


图 4 多孔材料孔隙大小对细胞增殖行为的影响: (a) 50  $\mu\text{m}$ ; (b) 100  $\mu\text{m}$ ; (c) 150  $\mu\text{m}$ ; (d) 200  $\mu\text{m}$ ; (e) 300  $\mu\text{m}$ ; (f) 图 (e) 中孔内部结构<sup>[18]</sup>

Fig.4 Effect of pore sizes for porous materials on cell proliferation behavior: (a) 50  $\mu\text{m}$ ; (b) 100  $\mu\text{m}$ ; (c) 150  $\mu\text{m}$ ; (d) 200  $\mu\text{m}$ ; (e) 300  $\mu\text{m}$ ; (f) the internal structure of pores in Fig.4(e)<sup>[18]</sup>

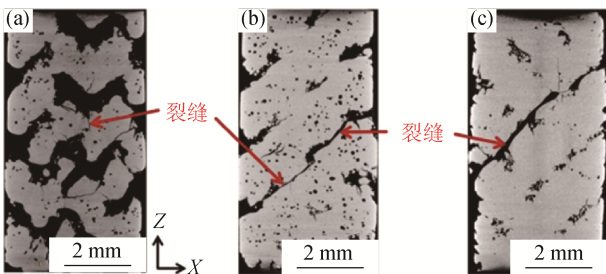


图 5 不同孔隙率的 Ti-TiB 复合材料样品经过压缩测试后的  $\mu\text{-CT}$  图像: (a) 37%; (b) 17%; (c) 10%<sup>[19]</sup>

Fig.5  $\mu\text{-CT}$  images of porous Ti-TiB composite samples for different porosities after compression testing: (a) 37%; (b) 17%; (c) 10%<sup>[19]</sup>

严雅静<sup>[21]</sup>在室温、5%HF 溶液 (质量分数)、20 V 恒电压条件下, 对钛进行阳极氧化 1 h 处理, 然后在 350  $^{\circ}\text{C}$  烧结 2 h, 制备出均匀排列的  $\text{TiO}_2$  纳米管 (见图 6), 紧接着利用电化学阴极沉积法制备了羟基磷灰石 (Hydroxyapatite, HA) 和  $\text{TiO}_2$  的复合涂层 (见图 7)。从图 7 可以发现, 羟基磷灰石为典型的针状晶体结构, 呈均匀多孔状, 有利于细胞粘附生长。测试羟基磷灰石涂层的结合强度, 可达到 17.3 MPa, 这表明以  $\text{TiO}_2$  纳米管为过渡缓冲层促进了羟基磷灰石的成核生长, 提高涂层结合强度, 为后续羟基磷灰石复合涂层的沉积提供了良好的基底表面性能。

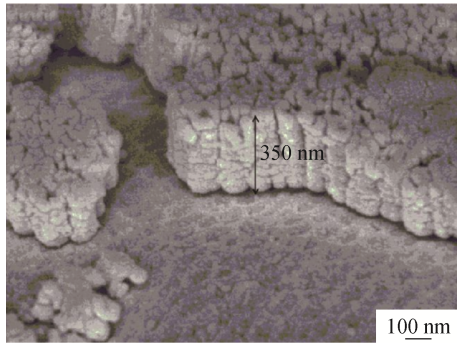


图6 20 V 阳极氧化 TiO<sub>2</sub> 纳米管横断面显微形貌<sup>[21]</sup>

Fig.6 Cross-sectional microstructures of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes at 20 V<sup>[21]</sup>

张欣蔚<sup>[22]</sup>利用 3D 打印技术制备出多孔 Ti6Al4V 钛合金，再利用电化学沉积法在其表面沉积壳聚糖 (chitosan, CS)/羟基磷灰石 (HA) 复合涂层。经检测后发现 CS/HA 涂层分布均匀，为致密的层片状，裂纹较少，表面分布微孔。当材料孔隙率达到 30% 和 70% 时，其准弹性梯度分别接近人体密质骨和松质骨的弹性模量。经验证，涂覆了 CS/HA 涂层的 Ti6Al4V 钛合金试件表面具有高活性，活细胞比率高于 85%，且具有骨诱导性。Niespodziana 等<sup>[23]</sup>利用粉末冶金法在 1150 °C 下烧结 2 h 制备出 Ti-HA 复合材料，随后将 Ti-HA 复合材料在 1 mol·L<sup>-1</sup>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 2%HF (体积分数) 电解质中进行表面处理，在 10 V

电压下电化学腐蚀 10 min，以便形成有助于骨细胞生长的多孔结构，通过改变 HA 含量寻求与骨力学性能相接近的试样，如图 8 所示。结果显示，HA 体积分数为 20% 时其显微硬度达到 HV 1500，比微晶纯钛 (显微硬度 HV 250) 高出 4~6 倍左右，同时其耐腐蚀性比微晶纯钛更耐腐蚀。

### 3 人体植入钛合金存在问题

虽然钛及其合金材料的研究已经取得了巨大的进展和成果，是人体植入物中非常有前景的生物材料，但是目前阶段仍存在弹性模量过高、耐腐蚀性和抗菌性较差等问题。Xie 等<sup>[24]</sup>使用壳聚糖 (CS) 作为稳定剂电化学沉积 Ag，再用静电固定骨形态蛋白 (bone morphology protein-2, BMP-2)，在钛表面涂覆 BMP-2/CS/Ag/HA 涂层，经实验证明该复合材料对葡萄球菌和大肠杆菌均有高抗菌性。但是文中没有对材料力学性能和涂层与钛结合性能做出说明。

在钛合金中引入 β 相或者制备多孔钛合金材料可以有效地降低钛的弹性模量，避免产生应力屏蔽问题。但是这些合金的耐腐蚀性与耐磨性往往不尽如人意，例如疲劳断裂、植入物松动、离子释放引起不良反应等等<sup>[25]</sup>。因此，为了制备出高骨整合率、强抗菌性的人体植入钛合金材料，还需进行深入研究以解决其目前存在的问题。

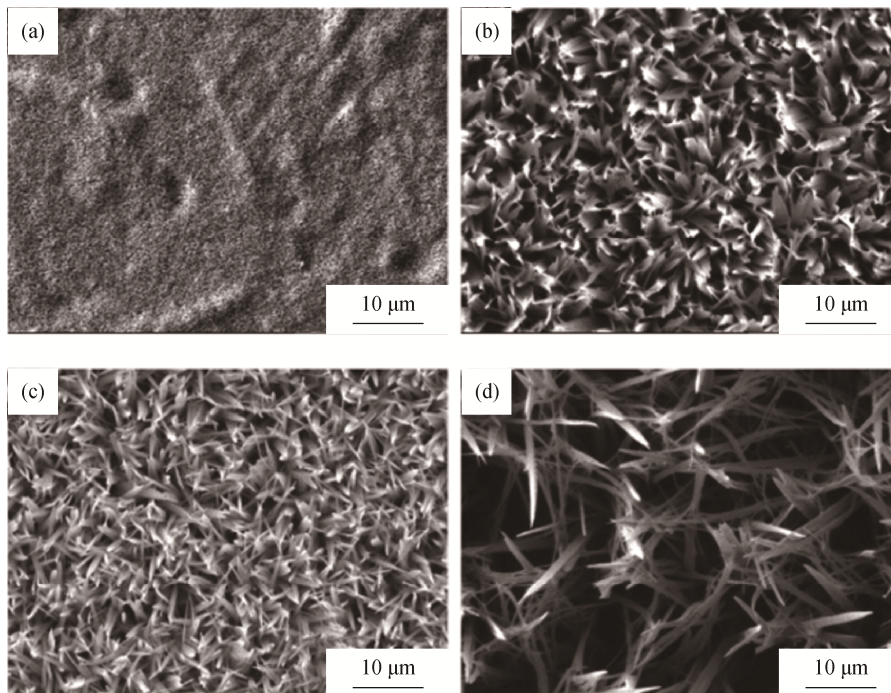


图7 不同温度沉积羟基磷灰石涂层显微形貌：(a) 25 °C；(b) 45 °C；(c) 65 °C；(d) 85 °C<sup>[21]</sup>

Fig.7 Microstructures of hydroxyapatite coatings at different deposition temperatures: (a) 25 °C; (b) 45 °C; (c) 65 °C; (d) 85 °C<sup>[21]</sup>

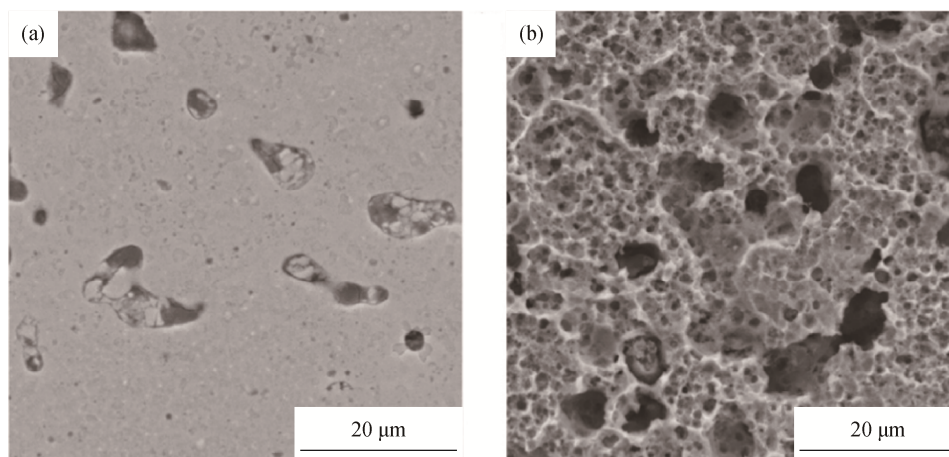


图 8 Ti-10% HA (体积分数) 复合材料表面在  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\% \text{ HF}$  (体积分数) 电解质中处理前 (a) 和处理后 (b) 显微形貌<sup>[23]</sup>

Fig.8 Microstructures of Ti-10% HA composites by volume before (a) and after (b) electrochemical etching in  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\% \text{ HF}$  by volume at 10 V for 10 min<sup>[23]</sup>

#### 4 结论与展望

从目前生物医用材料的发展来看, 纯钛及其合金具有其他材料无法比拟的优势, 虽然在实际应用上仍有欠缺, 但是仍不失为有前途的人骨植入材料。对人体植入  $\beta$  型钛合金, 未来需要从微观机理探究合金元素对钛的影响; 对表面改性钛合金, 解决涂层与基体的结合力以及耐腐蚀、耐磨损性能是研究者们要关注的重点; 对多孔钛合金, 不论是单纯的多孔钛还是复杂的多孔钛基复合材料, 其植入人体后的稳定性是目前急需解决的难题; 对钛-陶复合材料, 陶瓷的加入降低了钛的塑性, 如何改进是研究者们的工作。总之, 研究开发满足人体植入材料要求、具有综合优异性能的钛合金材料仍是未来的主要研究方向。

#### 参考文献

- [1] Bothe R T, Beaton L E, Davenport H A, et al. Reaction of bone to multiple metallic implants. *Surg Gynecol Obstet*, 1940, 71(6): 598
- [2] Shi C X. *Comprehensive Dictionary of Materials*. Beijing: Chemical Industry Press, 1994 (师昌绪. 材料大辞典. 北京: 化学工业出版社, 1994)
- [3] Zhan W G. The research, production and application of titanium and titanium alloy for medical functional materials. *Titanium Ind Prog*, 2007, 24(1): 4 (詹文革. 生物医用钛及钛合金的研制、生产和应用. 钛工业进展, 2007, 24(1): 4)
- [4] DoITPoMS. Materials selection of femoral stem component. Cambridge, University of Cambridge, 2006. <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/bones/stem.php>
- [5] Sakaguchi N, Niinomi M, Akahori T, et al. Effect of Ta content on mechanical properties of Ti-30Nb-xTa-5Zr. *Mater Sci Eng C*, 2005, 25(3): 370
- [6] Li Y Y, Zou L M, Yang C. Fabrication of biomedical titanium alloys with high strength and low modulus by means of powder metallurgy. *J South China Univ Technol Nat Sci*, 2012, 40(10): 43 (李元元, 邹黎明, 杨超. 粉末冶金法合成高强低模超细晶医用钛合金. 华南理工大学学报(自然科学版), 2012, 40(10): 43)
- [7] Raducanu D, Vasilescu E, Cojocaru V D, et al. Mechanical and corrosion resistance of a new nanostructured Ti-Zr-Ta-Nb alloy. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2011, 4(7): 1421
- [8] Zhang R, Wan Y, Ai X, et al. Preparation of micro-nanostructure on titanium implants and its bioactivity. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2016, 26(4): 1019
- [9] Kim H G, Ahn S H, Kim J G, et al. Corrosion performance of diamond-like carbon (DLC)-coated Ti alloy in the simulated body fluid environment. *Diamond Relat Mater*, 2005, 14(1): 35
- [10] Kim J G, Lee K R, Yang S J. Wear-corrosion performance of Si-DLC coatings on Ti-6Al-4V substrate. *J Biomed Mater Res Part A*, 2008, 86 (1): 41
- [11] Hauert R, Falub C V, Thorwarth G, et al. Retrospective lifetime estimation of failed and explanted diamond-like carbon coated hip joint balls. *Acta Biomater*, 2012, 8(8): 3170
- [12] Liu X Y, Chu P K, Ding C X. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mater Sci Eng R*, 2004, 47(3-4):

49

- [13] Kim S K, Lee J B, Koak J Y, et al. An abutment screw loosening study of a diamond like carbon-coated CP titanium implant. *J Oral Rehabil*, 2005, 32(5): 346
- [14] Korn P, Schulz M C, Hintze V, et al. Chondroitin sulfate and sulfated hyaluronan-containing collagen coatings of titanium implants influence peri-implant bone formation in a minipig model. *J Biomed Mater Res A*, 2014, 102(7): 2334
- [15] Tsukanaka M, Yamamoto K, Fujibayashi S, et al. Evaluation of bioactivity of alkali- and heat-treated titanium using fluorescent mouse osteoblasts. *J Bone Miner Metab*, 2014, 32(6): 660
- [16] Rao X, Chu C L, Zheng Y Y. Phase composition, microstructure, and mechanical properties of porous Ti-Nb-Zr alloys prepared by a two-step foaming powder metallurgy method. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2014, 34(6): 27
- [17] 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. *Biomaterials*, 2006, 27(7): 955
- [18] Xue W C, Krishna B V, Bandyopadhyay A, et al. Processing and biocompatibility evaluation of laser processed porous titanium. *Acta Biomater*, 2007, 3(6): 1007
- [19] Attar H, Löber L, Funk A, et al. Mechanical behavior of porous commercially pure Ti and Ti-TiB composite materials manufactured by selective laser melting. *Mater Sci Eng A*, 2015, 625: 350
- [20] Mao M Y. *Mechanical Properties and Biocompatibility of Porous Ti6Al4V Implant Fabricated by Selective Laser Sintering* [Dissertation]. Jinan: Shandong University, 2016 (毛梦芸. 选择性激光烧结制备多孔钛的机械性能与生物相容性研究[学位论文]. 济南: 山东大学, 2016)
- [21] Yan Y J. *Preparation and Bioactivity of Calcium Phosphate/TiO<sub>2</sub> Nanotube Composite Coating on Titanium* [Dissertation]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2015 (严雅静. 金属钛表面 TiO<sub>2</sub> 纳米管磷灰石复合涂层的制备与生物活性研究[学位论文]. 成都: 电子科技大学, 2015)
- [22] Zhang X W. *Research of Osteogenesis Enhancement Function of Additively Manufactured Porous Ti Implants Combined with CS/HA Coating* [Dissertation]. Jinan: Shandong University, 2016 (张欣蔚. 3D 打印多孔钛种植体结合 CS/HA 涂层促骨结合作用的研究[学位论文]. 济南: 山东大学, 2016)
- [23] Niespodziana K, Jurczyk K, Jakubowicz J, et al. Fabrication and properties of titanium-hydroxyapatite nanocomposites. *Mater Chem Phys*, 2010, 123(1): 160
- [24] Xie C M, Lu X, Wang K F, et al. Silver nanoparticles and growth factors incorporated hydroxyapatite coatings on metallic implant surfaces for enhancement of osteoinductivity and antibacterial properties. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(11): 8580
- [25] Kirmanidou Y, Sidira M, Drosou M E, et al. New Ti-alloys and surface modifications to improve the mechanical properties and the biological response to orthopedic and dental implants: a review. *Biomed Res Int*, 2016, 2016(2): 2908570