

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.03.004

# 选区激光熔化 TC4 生物腐蚀和生物相容性分析

王 勇<sup>a</sup>, 蒋军杰<sup>a</sup>, 乔丽英<sup>a</sup>, 胡 东<sup>a</sup>, 李忠华<sup>b</sup>, 李梦华<sup>c</sup>, 陈艺韬<sup>a</sup>

(重庆大学 a.材料科学与工程学院;b.机械工程学院;c.生物工程学院,重庆 400044)

**摘 要:**选区激光熔化(SLM)为降低 TC4 钛合金医用植入体的弹性模量、减小应力屏蔽效应提供了一种有效的解决方案,但这种材料在投入实际应用前尚需有充分的生物安全性评价。采用 SLM 技术制备出致密度为 99.5% 的 TC4 合金,通过电化学实验、溶血实验和细胞毒性实验测试了 SLM 成形 TC4 的生物腐蚀性能和生物相容性,并与传统铸轧工艺制备的合金进行了对比。实验结果表明:前者相比于后者有着更好的耐蚀性能,并且 SLM 成形 TC4 还具有优良的生物相容性,在生物医用植入物方面展现出很好的应用前景。

**关键词:**选区激光熔化;TC4;腐蚀性能;生物相容性

中图分类号: TG146

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2015)03-0021-07

## Study on biological corrosion and biocompatibility of TC4 alloy by selective laser melting

WANG Yong<sup>a</sup>, JIANG Junjie<sup>a</sup>, QIAO Liying<sup>a</sup>, HU Dong<sup>a</sup>,

LI Zhonghua<sup>b</sup>, LI Menghua<sup>c</sup>, CHEN Yitao<sup>a</sup>

(a.School of Materials Science and Engineering; b.School of Mechanical Engineering;  
c.Bioengineering College,Chongqing University, Chongqing 400044, P.R.China)

**Abstract:** Selective laser melting (SLM), a kind of layer by layer processing technology, has significant performance advantages on preparation of porous materials. SLM provides an effective method to reduce the elastic modulus and the stress shielding effect of TC4 titanium alloys for medical implants. However, there is still no convincing biological safety evaluation before practical application. In this paper, TC4 alloy with a relative density of 99.5% is prepared in the adoption of SLM. We examine corrosion resistance and biocompatibility for TC4 alloy prepared by SLM via electrochemical, hemolysis and cytotoxicity test. Comparison between TC4 alloy prepared by SLM and traditional cast rolling process is discussed. The results show that TC4 alloy prepared by SLM has better corrosion resistance and more excellent biocompatibility than traditional process, and it has tremendous application in futures on biomedical implants.

**Key words:** selective laser melting; TC4; corrosion property; biocompatibility

收稿日期: 2014-12-15

基金项目: 重庆市应用开发计划重大项目(cstc2014yykfc50002); 中央高校基金项目(CDJZR12110072); 国家自然科学基金资助项目(51101174); 重庆市自然科学基金资助项目(cstc2011jjA50008)。

Supported by the Key Project of Application Development of Chongqing (cstc2014yykfc50002), the Fundamental Research Funds of the Central Universities (CDJZR12110072), National Natural Science Foundation of China(51101174)and Natural Science Foundation of Chongqing(cstc2011jjA50008).

作者简介: 王勇(1968-), 男, 重庆大学副教授, 主要从事粉末冶金、金属生物材料及电接触材料等研究, (E-mail) yongwangcqu\_1968@163.com。

TC4 具有密度低、比强度高、机械性能好等优点<sup>[1]</sup>,同时,具有优异的耐腐蚀性和极佳的生物相容性,被广泛应用于医学方面<sup>[2]</sup>,特别是骨植入和牙修复领域<sup>[3]</sup>。然而,TC4 的杨氏模量(110~140 GPa)远高于自然骨(10~30 GPa),存在因应力屏蔽而造成植入体周围出现骨吸收,并最终导致植入体松动和断裂的危险,通过制备多孔材料来降低 TC4 的杨氏模量是解决这一问题的有效手段<sup>[4]</sup>。

选区激光熔化(Selective Laser Melting, SLM)技术是一种新型的增材制造技术<sup>[5]</sup>。由于采用逐层加工方法,SLM 技术在制备带内孔的复杂结构和个性化制作等方面具有显著的优势<sup>[6]</sup>,因此,成为制造医用植入材料的一个重要发展方向。

目前,采用 SLM 技术制造生物医用植入材料得到了广泛的关注。Vandenbroucke 等<sup>[7]</sup>通过 SLM 制备的 TC4 合金医用植入体相对密度达 99%,并具有较高的几何精度。Yadroitsev 等<sup>[8]</sup>研究了生物医用 TC4 合金 SLM 成形过程中的温度分布和组织演变。Sallica-Leva 等<sup>[9]</sup>通过 SLM 制备了 3 种不同孔隙率的 TC4 合金,并且考察了热处理对组织的影响。Johan 等<sup>[10]</sup>将 SLM 制备的 TC4 多孔支架植入到大鼠体内,发现多孔 TC4 支架作为骨缺损修复材料在生物力学上具有很强的诱导成骨能力,并且高孔隙率的支架具有更好的效果。Zhang 等<sup>[11]</sup>采用 SLM 制备的 TC4 医用多孔体的杨氏模量仅为 16~85 GPa。

为进一步考察 SLM 成形 TC4 合金的生物学性能,笔者研究了 SLM 成形 TC4 合金的生物腐蚀性能和生物相容性,并与传统铸锻工艺制备的合金进行了对比,以评价 SLM 技术在医用植入材料领域的应用前景。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验材料

研究所用 TC4 粉末由德国 EOS 公司提供,用于对比的 TC4 试样取自外购的  $\phi 25$  mm 热轧棒材,成分见表 1。

SLM 成形加工在该公司型号为 M280 的多金属激光烧结系统上进行,激光功率 170 W,光斑直径 0.1 mm,铺粉厚度 0.04 mm,扫描速度 1.2 m/s。加工成 20 mm×20 mm×8 mm 的试样。按 GB/T 1423—1996 测试其密度为 4.39 g/cm<sup>3</sup>,致密度达到 99.5%。对部分试样按照 EOS 公司推荐的工艺进行了退火处理:800℃×2 h、炉冷。试样分别命名为轧制态、打印态和退火态。

表 1 TC4 粉末与棒材化学成分(%)

Table 1 Composition of TC4 powder and bars(%)

元素	Ti	Al	V	Fe
粉末	Bal	5.5~6.75	3.5~4.5	<0.3
棒材	Bal	5.50	4.22	0.09

注:粉末成分由供应商提供,棒材成分为实测值。

### 1.2 电化学实验

将打印态、退火态和轧制态合金加工成 10 mm×10 mm×3 mm 的试样。背面焊接导线,用环氧树脂镶嵌,只暴露 1 cm<sup>2</sup> 表面,经砂纸逐级打磨至 1 000 号砂纸,酒精洗净后用蒸馏水冲洗 2 遍,冷风吹干。

使用武汉科斯特公司 CS350 电化学综合测试系统。以样品为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,Pt 电极为辅助电极;动电位扫描范围-0.25~+0.25 V,扫描速度 1 mV/s。

测试分别在两种常用的模拟生理溶液环境中进行,温度均控制在 37℃,一种是 Ringer's 生理盐水,另一种是 Kukobo 等人<sup>[12]</sup>研究开发的 SBF 仿生溶液。两种溶液成分见表 2、3。

表 2 林格式生理盐水的成分(1 000 mL H<sub>2</sub>O)

Table 2 Composition of Ringer's saline

化学试剂	NaCl	NaHCO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	KCl
加入量/g	9.00	0.20	0.25	0.40

表3 SBF 溶液的成分(1 000 mL H<sub>2</sub>O)

Table 3 Composition of SBF solution

化学试剂	NaCl	NaHCO <sub>3</sub>	KCl	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tris
加入量/g	7.996	0.350	0.224	0.228	0.305	0.278	0.071	6.118

注:1 mol/L HCL 为 39 mL。

### 1.3 溶血试验

称取打印态和退火态合金各 15 g 加工成 10 mm×10 mm×5 mm 的块体,表面打磨抛光。用丙酮洗净表面油污后,在酒精中超声清洗 10 min,用蒸馏水冲洗 3 遍,烘干备用。试验按照 GB/T 16175—2008 标准进行,步骤如下:

1)取静脉鲜血 10 mL 到肝素抗凝管中。取抗凝鲜血 8 mL,加质量浓度 9 g/L 的氯化钠注射液 10 mL 稀释。

2)试验样品组每管加入试验样品 5 g,再加入氯化钠注射液 10 mL;取一支空试管加入 10 mL 生理盐水作为阴性对照组;另取一支空试管加入 10 mL 蒸馏水作为阳性对照组。将 12 支试管放在 37℃ 恒温水浴箱中 30 min 后取出,每支试管加入 0.2 mL 的稀释抗凝鲜血,轻轻混合均匀,再放入 37℃ 恒温水浴箱中 60 min 后取出。

3)将所有试管置入离心机中离心 5 min(2 500 r/min),分别吸取各试管上清液移入比色皿中,用分光光度计测定吸光度,选用波长 545 nm。

4)根据下列公式计算溶血率  $\eta$  为

$$\eta = \frac{D_t - D_{nc}}{D_{pc} - D_{nc}} \times 100\%$$

式中: $D_t$  为试验样品的吸光度; $D_{nc}$  为阴性对照组的吸光度; $D_{pc}$  为阳性对照组的吸光度。

若材料的溶血率小于 5%,说明材料符合医用材料的溶血要求;若溶血率大于 5%,则预示材料有溶血作用。

### 1.4 细胞毒性试验

取打印态和退火态合金加工成 10 mm×10 mm×5 mm 的块体各 3 个,表面打磨抛光。用丙酮洗净表面油污后,在酒精中超声清洗 10 min,用蒸馏水冲洗 3 遍,烘干备用。试验按照 GB/T 16886.5—2003 标准进行,步骤如下:

1)制备浸提液。浸提前,将样品经紫外灭菌 20 min。浸提全过程使用无菌操作技术。浸提液采用含体积分数为 10% 小牛血清的 DMEM 培养液,浸提时试件表面积( $\text{cm}^2$ )与浸提介质体积(mL)之比分别为  $R_1 = 0.5, R_2 = 1, R_3 = 1.5$ 。将浸提液置于 37℃ 培养箱中 24 h,然后采用 0.22 $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤除菌,制备成材料浸提液。使用空白培养液作为阴性对照组。

2)细胞接种和培养。将传代一次的原代培养家兔的成骨细胞用细胞培养液配置  $1 \times 10^4$  个/mL 的细胞悬液,分注于 96 孔塑料培养皿内,每孔 100  $\mu\text{L}$ ,共种 3 板,然后置于含 5% (体积分数)  $\text{CO}_2$  空气的、(37  $\pm$  2)℃ 的细胞培养箱中培养 24 h。而后弃去原培养液,用 PBS 液洗涤 2 次,实验组分别加入 6 种浸提液,每种 8 孔,每孔 100  $\mu\text{L}$ ,对照组加入 100  $\mu\text{L}$  空白培养液。然后将 96 孔板放回细胞培养箱中继续培养 2、4、6 d。

3)细胞观察和吸光度测定。培养 2、4、6 d 后,各取出一块 96 孔板,在倒置显微镜下观察细胞形态并摄影。然后弃去浸提液和培养液,加入 20  $\mu\text{L}$ /孔的 MTT 液,继续培养 6 h 后取出,弃去原液,加入 150  $\mu\text{L}$ /孔二甲基亚砜,置震荡器上震荡 10 min,在免疫酶标仪上以 500 nm 波长测定吸光度值,并根据其吸光度按下列公式计算细胞的相对增殖度(RGR)。

$$\text{RGR}(\%) = \frac{\text{实验组平均吸光度值}}{\text{阴性对照组平均吸光度值}} \times 100\%$$

4)细胞毒性评定。按 GBT 16886.5—2003 标准规定把 RGR 值转换成 6 级反应以评定材料的毒性程度。0 或 1 级合格;2 级结合细胞形态进行综合评价;3~5 级不合格。

## 2 结果与分析

### 2.1 电化学分析

图 1 给出了 3 种材料在 SBF 溶液和 Ringer's 生理盐液中的极化曲线。表 4 和表 5 分别是试样在 SBF 溶液和 Ringer's 生理盐液中的电化学测试数据,由图和表可以看出,在两种溶液中,材料的自腐蚀电位  $\varphi_{\text{corr}}$  和极化电阻  $R_p$  按照轧制态、退火态、打印态的顺序依次增加。自腐蚀电位是腐蚀系统不受外加极化条件下的稳定电位,这一参数反映材料的热力学特性和电极的表面状态<sup>[13]</sup>。 $\varphi_{\text{corr}}$  越高,腐蚀倾向越小。3 种试样的腐蚀倾向由大到小的顺序为轧制态、退火态、打印态。

自腐蚀电位只是说明腐蚀发生的难易程度,从实际应用来看,腐蚀动力学是更值得关注的问题,这一性能可以从腐蚀电流密度得到体现,并且可以通过它计算得到腐蚀速率。比较三者的测试结果不难看出,材料的腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  和腐蚀速度  $\nu$  按照轧制态、退火态、打印态的顺序依次降低。中国金属耐蚀性的标准中,腐蚀速度(mm/a) $<0.05$  的耐蚀性评价为优良,级别为 1 级<sup>[14]</sup>。由此可见,3 种试样在生理环境中的耐蚀性均达到优良以上,这也是 TC4 合金在医用植入材料中广泛应用的原因之一。

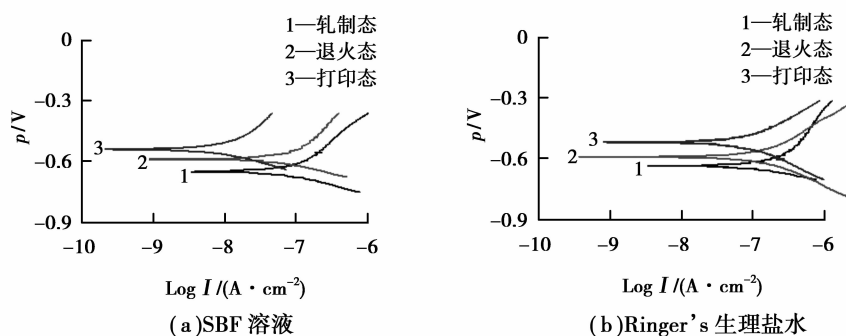


图 1 3 种试样在两种溶液中的极化曲线

Fig.1 The polarization curve of 3 samples in the two solutions

表 4 3 种试样在 SBF 溶液中的电化学数据

Table 4 Electrochemical data of 3 samples in the SBF solution

试样	$\varphi_{\text{corr}}/V$	$i_{\text{corr}}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot cm^{-2})$	$\nu/(mm \cdot a^{-1})$
轧制	-0.655	0.131	3.124E5	0.001 149
退火	-0.593	0.115	3.618E5	0.001 011
打印	-0.544	0.010	2.961E6	0.000 089

表 5 3 种试样在 Ringer's 生理盐液中的电化学数据

Table 5 Electrochemical data of 3 samples in the Ringer's saline

试样	$\varphi_{\text{corr}}/V$	$i_{\text{corr}}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot cm^{-2})$	$\nu/(mm \cdot a^{-1})$
轧制	-0.645	0.295	1.634E5	0.002 586
退火	-0.599	0.185	2.398E5	0.001 626
打印	-0.527	0.108	3.909E5	0.000 951

无论从热力学还是动力学角度来看,SLM 成形的 TC4 合金均优于传统的铸轧合金,其原因可以从二者组织结构方面的差异进行分析。

图 2 为 3 种试样的金相组织。由图可见,轧制态 TC4 金相组织呈现较为粗大的层片状篮网排列特征,为典型的  $\alpha+\beta$  两相组织, $\beta$  相薄片分布在粗大的  $\alpha$  相层片周围<sup>[1]</sup>。打印态的组织为细小针状,这是由于激光熔化过程产生高冷却速率,合金发生马氏体转变,得到细小的针状  $\alpha'$  组织<sup>[9,15-17]</sup>。退火后组织呈现和打印态类似的层状,只是部分针状组织有粗化现象,其原因在于 SLM 成形 TC4 合金的层状结构在 800℃ 退火时具有高度稳定性,只有加热到更高温度并长时间保温才会出现球状  $\alpha$  相<sup>[8]</sup>。此外,由图 3 可见,SLM 成形打印态和退火态 TC4 合金中均只能检测到密排六方相,这些密排六方相包括了  $\alpha$ -Ti 和  $\alpha'$  马氏体,因为它们有相同的晶体结构和非常相似的晶格常数<sup>[15]</sup>。在本文的退火条件下, $\alpha'$  没有明显分解,故未检测到  $\beta$  相。

与体心立方  $\beta$  相相比,六方  $\alpha$  相具有更高的堆积致密度,在钛合金表面形成致密氧化层( $TiO_2$ )时, $\alpha$  合金比  $\beta$  合金更稳定,因此,单相  $\alpha$  合金比两相  $\alpha+\beta$  合金有着更好的腐蚀性能<sup>[1]</sup>。这是 SLM 成形 TC4 合金的

耐蚀性能好于  $\alpha+\beta$  两相组织的轧制态合金的原因之一。

Amaya-Vazquez 等<sup>[18]</sup>研究发现,激光熔化快冷过程产生的  $\alpha'$  马氏体组织有利于耐蚀性能的提高。同时,激光熔化造成的组织高度细化也有利于腐蚀性能的改善<sup>[19]</sup>。另一方面,快速冷凝过程中,合金元素来不及重新分布,依然保持着与雾化粉末一样的高度均匀性。SLM 成形合金的这种组织特点和成分均匀性是其耐腐蚀性优良的又一原因。退火后 SLM 成形合金中针状组织发生粗化,所以其耐蚀性有所下降<sup>[20]</sup>。

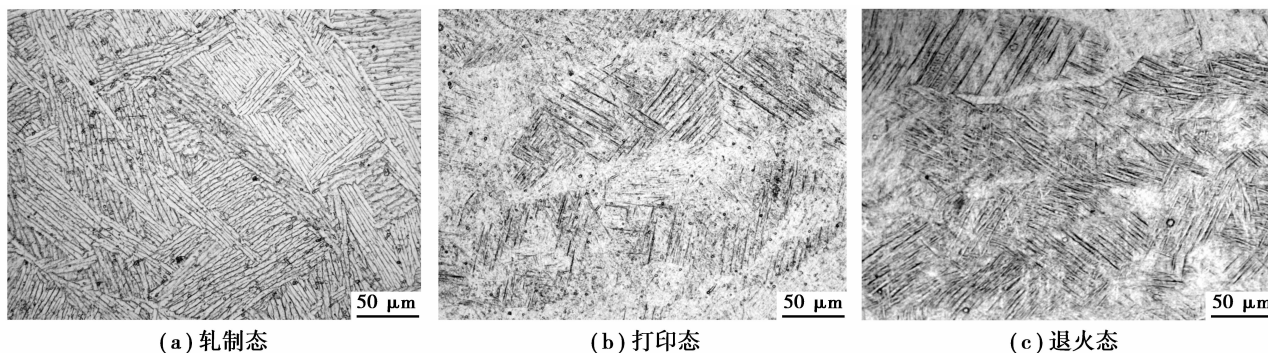


图2 3种试样的金相组织

Fig.2 Optical microstructure of 3 samples

## 2.2 溶血实验

溶血是红细胞溶解导致血红蛋白释放入血浆的现象。造成溶血的因素除红细胞本身疾病外,还有一些外源性因素,包括生物组织接触的材料引起的不良反应。它们可引起红细胞的细胞毒性或对红细胞的机械损伤以及使血浆渗透压改变等。表6所示为各组吸光度值及样品的溶血率。国家标准 GB/T 16175—2008 要求阴性对照组的吸光度应不大于 0.03,阳性对照组的吸光度应为  $0.8 \pm 0.3$ 。本试验阴性和阳性对照组吸光度测试值均符合要求,试验结果有效。表6显示,打印态及退火态的溶血率均低于 5%,因此,不会引起急性溶血。

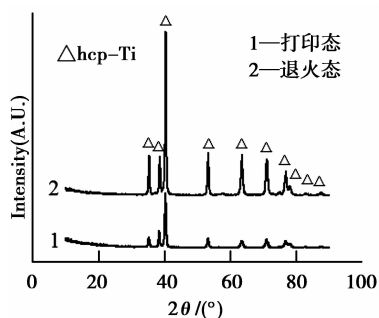


图3 打印态及退火态 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the as build state and the annealed

表6 各组吸光度及材料溶血率  
Table 6 The absorbance of each group and the material hemolysis rate

组别	吸光度(均值)	溶血率/%
打印态	0.262	1.434
退火态	0.257	1.389
阴性对照组	0.011	
阳性对照组	1.074	

## 2.3 细胞毒性试验

细胞毒性是生物医用材料对特定细胞造成毒性作用的能力或趋势,可对细胞造成损伤或使细胞死亡。通过体外细胞毒性试验可检测材料的细胞毒性作用。MTT 比色法是一种检测体外培养细胞生长存活的新方法,其原理是用酶标仪检测溶解于二甲亚砜的 MTT 的显色浓度可得到吸光度值,吸光度值的大小可以反映存活细胞数量的多少及细胞代谢活性的强弱,因而吸光度值降低程度即可反映材料析出液的细胞毒性大小<sup>[21]</sup>。

图4为浸提比例  $R=1$  与对照组的细胞分别培养 2、4、6 d 后的细胞形态。由图4(a)可见 3 组细胞在培养 2 d 后均存在分裂状态,生长良好,部分细胞形态伸展,呈成骨细胞的典型状态。3 组细胞之间形态并无明显差异。由图4(b)可见,培养 4 d 后,3 组细胞均得到了一定程度的增殖,细胞形态基本不变,3 组细胞中,退火态增殖得更加明显。由图4(c)可见,培养 6 d 后,由于细胞的正常老化、死亡,细胞形态相对于培养 4 d 时较差,而相比较阴性对照组,实验组的细胞形态更好,这与酶标仪测出的数据相一致。

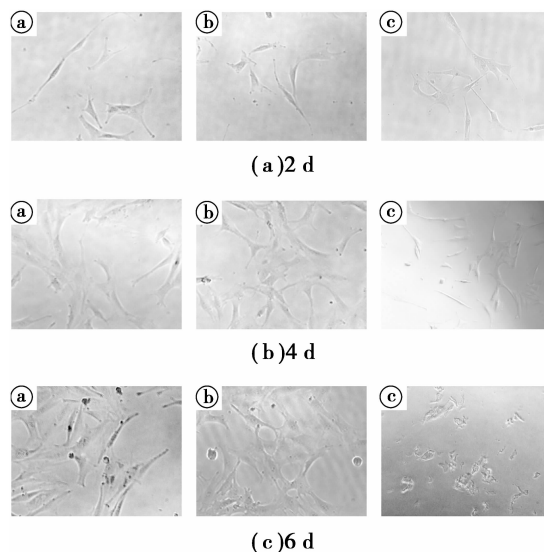


图 4 浸提比例  $R=1$  与对照组的细胞分别培养 2、4、6 d 后的细胞形态 (a) 打印态; (b) 退火态; (c) 阴性对照组)

Fig.4 Cell morphology of cell extraction ratio  $R=1$  and the control group were cultured 2, 4, 6 d.

(a) as build state; (b) annealed; (c) negative control group)

细胞毒性试验结果如表 7 所示。由表可见, 阴性打印态和退火态在不同培养天数的细胞相对增殖率均大于 100%, 毒性分级为 0 级, 表明两种状态下的合金均具有良好的细胞相容性。

表 7 不同试样的 MTT 细胞毒性测试试样结果

Table 7 MTT cytotoxicity test results from different samples

试样及培养天数/d	浸提比例 (表面积/介质体积)	OD 值	阴性对照组 OD 值	RGR/%	毒性 分级
打印态 2	0.5	0.090	0.084	112.41	0
	1.0	0.090	0.081	110.74	0
	1.5	0.091	0.084	108.04	0
退火态 2	0.5	0.075	0.068	110.66	0
	1.0	0.077	0.069	108.63	0
	1.5	0.085	0.078	108.78	0
打印态 4	0.5	0.084	0.069	120.76	0
	1.0	0.077	0.068	113.51	0
	1.5	0.074	0.070	105.76	0
退火态 4	0.5	0.090	0.067	133.09	0
	1.0	0.090	0.070	130.32	0
	1.5	0.080	0.069	117.45	0
打印态 6	0.5	0.077	0.067	115.11	0
	1.0	0.075	0.065	114.81	0
	1.5	0.072	0.071	101.76	0
退火态 6	0.5	0.077	0.068	112.87	0
	1.0	0.079	0.066	119.39	0
	1.5	0.070	0.067	103.51	0

### 3 结 论

1) 在 SBF 溶液和 Ringer's 生理盐液中 SLM 成形 TC4 合金相比于传统铸轧工艺制备的 TC4 合金有着更好的耐蚀性能; 经  $800\text{ }^{\circ}\text{C} \times 2\text{ h}$  退火后的 SLM 成形 TC4 合金相比退火前的腐蚀性能有所下降。

2) SLM 成形态及退火后的 TC4 合金的溶血率分别为 1.434%、1.389%，不会引起急性溶血；两种状态合金的细胞毒性均为 0 级，对成骨细胞没有毒性。

#### 参考文献:

- [1] C.莱茵斯, M.皮特尔斯.钛与钛合金[M].陈振华,等,译.北京:化学工业出版社,2005.  
Leyens C, Peters M. Titanium and Titanium Alloys[M]. Beijing: Chemical Industry press, 2005.
- [2] 张玉梅, 郭天文, 李佐臣. 钛及钛合金在口腔科应用的研究方向[J]. 生物医学工程学杂志, 2000, 17(2): 206-208, 217.  
ZHANG Yumei, GUO Tianwen, LI Zuo Chen. Researches on titanium and titanium alloy in Department of Stomatology applications[J]. Journal of Biomedical Engineering, 2000, 17(2): 206-208, 217.
- [3] 杨海欧, 林鑫, 陈静, 等. 激光成形制备生物医用钛合金材料研究进展[J]. 铸造技术, 2011, 32(10): 1431-1434.  
YANG Haiou, LIN Xin, CHEN Jing, et al. Laser Fabrication of Biomedical Titanium Materials[J]. Casting technology, 2011, 32(10): 1431-1434.
- [4] 刘辉, 杨冠军, 于振涛, 等. 生物医用多孔钛合金材料的制备[J]. 钛工业进展, 2010(1): 915.  
LIU Hui, YANG Guan Jun, YU Zhentao, et al. Preparation of Porous Titanium Alloy Materials for Biomedical Application[J]. Titanium Industry Progress, 2010(1): 915.
- [5] Kruth J P, Levy G, Klocke F, et al. Consolidation phenomena in laser and powderbed based layered manufacturing[J]. CIRP Annals Manufacturing Technology, 2007, 56(2): 730-759.
- [6] Vrancken B, Thijs L, Kruth JP, et al. Heat treatment of Ti6Al4V produced by Selective Laser Melting: Microstructure and mechanical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 541: 177-185.
- [7] Vandenbroucke B, Kruth J P. Selective laser melting of biocompatible metals for rapid manufacturing of medical parts[J]. Rapid Prototyping Journal, 2007, 13(4): 196-203.
- [8] Yadroitsev I, Krakhmalev P, Yadroitsava I. Selective laser melting of Ti6Al4V alloy for biomedical applications: Temperature monitoring and microstructural evolution[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 583: 404-409.
- [9] SallicaLeva E, Jardini A L, Fogagnolo J B. Microstructure and mechanical behavior of porous Ti6Al4V parts obtained by selective laser melting[J]. J Mech Behav Biomed Mater, 2013, 26: 98-108.
- [10] Van Der Stok J, Van Der Jagt O P, Amin Yavari S, et al. Selective laser melting produced porous titanium scaffolds regenerate bone in critical size cortical bone defects[J]. Journal of Orthopaedic Research, 2013, 31(5): 792-799.
- [11] Zhang S, Wei Q, Cheng L, et al. Effects of scan line spacing on pore characteristics and mechanical properties of porous Ti6Al4V implants fabricated by selective laser melting[J]. Materials & Design, 2014.
- [12] Kokubo T. Bioactive glass ceramics: properties and applications[J]. Biomaterials, 1991, 12(2): 155-163.
- [13] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 156.  
CAO Chunan. Electrochemical corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry press, 1994: 156.
- [14] 王凤平, 康万利, 敬和民. 腐蚀电化学原理、方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 15.  
WANG Fengping, KANG Wangli, JING Hemin. Electrochemical corrosion principle, method and Application[M]. Beijing: Chemical Industry press, 2008: 15.
- [15] Facchini L, Magalini E, Robotti P, et al. Ductility of a Ti6Al4V alloy produced by selective laser melting of prealloyed powders[J]. Rapid Prototyping Journal, 2010, 16(6): 450-459.
- [16] 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.
- [17] Vilaro T, Colin C, Bartout J D. As Fabricated and Heat Treated Microstructures of the Ti6Al4V Alloy Processed by Selective Laser Melting[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 42(10): 3190-3199.
- [18] Amaya Vazquez M R, Sánchez Amaya J M, Boukha Z, et al. Microstructure, microhardness and corrosion resistance of remelted TiG2 and Ti6Al4V by a high power diode laser[J]. Corrosion Science, 2012, 56: 36-48.
- [19] Abbas G, Liu Z, Skeldon P. Corrosion behaviour of laser melted magnesium alloys[J]. Applied Surface Science, 2005, 247(14): 347-353.
- [20] Vrancken B, Thijs L, Kruth J P, et al. Microstructure and mechanical properties of a novel  $\beta$  titanium metallic composite by selective laser melting[J]. Acta Materialia, 2014, 68: 150-158.
- [21] 李凯, 刘彦普, 杨涛, 等. 评价 Ti6Al7Nb 合金的细胞相容性及其组织相容性[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2007(13): 2406-2410.  
LI Kai, LIU Yanpu, YANG Tao, et al. Cell compatibility and biocompatibility of Ti6Al7Nb alloy[J]. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2007 (13): 2406-2410.