

# 3D 打印钛及钛合金的发展现状及挑战

汪豪杰, 杨芳, 郭志猛, 邵艳茹

(北京科技大学, 北京 100083)

**摘要:** 3D 打印技术正在挑战传统制造工艺的主导地位, 尤其是在以钛合金为代表的金属领域凸显出巨大潜力。本文重点介绍了当前用于钛及钛合金制造的主流打印技术的研究现状, 详细分析了每种技术的基本成形机理和存在问题, 指出了工艺应用挑战和如何解决这些问题的可能措施。同时, 对这些技术的主要优缺点进行了比较, 以便于根据实际应用需求选择最佳的 3D 打印工艺, 归纳了各种类型的 3D 打印钛及钛合金的代表性应用及相关性能, 指出了 3D 打印高性能钛部件的发展方向。

**关键词:** 3D 打印; 钛合金; 成形机理; 应用挑战; 性能

**中图分类号:** TG146.23

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)02-0709-08

钛及钛合金因其优异的特性, 广受军工行业(航空、航天、航海)和医疗领域(骨科、牙科)的青睐<sup>[1-3]</sup>。然而, 高的生产成本是限制其广泛应用的主要原因。传统铸造生产工艺涉及繁复的热加工过程和低的材料利用率<sup>[4]</sup>。因此, 发展钛及钛合金的近净成形技术对钛工业来说具有重要的意义。

3D 打印技术又称增材制造技术(AM), 属于一种快速成型技术(RP), 是以构建的数字化模型文件为基础, 运用粉末状金属、陶瓷或高分子材料等可粘合材料, 通过逐层打印并叠加不同形状连续层, 构造三维物体<sup>[5]</sup>。与传统的铸造工艺相比, 3D 打印的最大优势在于可以从原料直接自由制造复杂零件的能力, 无需涉及诸如挤压、锻造、铸造和二次加工等传统制造方法即可获得所需的形状, 且原料的利用率近 100%<sup>[4]</sup>。

随着 3D 打印技术的飞速发展, 越来越多有关钛及钛合金的 3D 打印技术, 相关设备也被不断研发出来, 并在各个领域得到应用。意大利航空工业的 Avio 公司采用瑞典 Arcam 公司生产的电子束熔化增材制造装备生产了 GENx 发动机的 TiAl 低压涡轮叶片<sup>[6]</sup>。GKN 航空航天公司通过激光焊接和激光能量沉积工艺技术加工出了直径为 2.5 m 的火箭喷嘴以及各类关键结构零部件<sup>[7]</sup>。在医疗领域, 利用 3D 打印制造医用钛合金植入物也已成为医用材料的研究热点<sup>[8]</sup>。

目前, 可用于钛及钛合金零部件直接制造的主流

打印工艺可以分为以下 4 种<sup>[9-12]</sup>: 粉末床熔融型(powder bed fusion)、定向能量沉积型(directed energy deposition)、粘结剂喷射型(binder jetting)以及材料挤出型(material extrusion)。成形原理的不同决定了它们各自应用的领域也不尽相同, 现实中可根据打印产品的要求选择合适的打印工艺, 制作出各种类型的零部件以满足不同行业的需求。

为此, 本文介绍了选区激光熔融(SLM)和激光金属沉积(LMD)等传统热源打印工艺在钛及钛合金领域的应用进展, 还总结了近年来三维打印(3DP)和浆料直写成型(DIW)2 种新型冷打印工艺在钛工业方面的研究现状。通过对几种不同打印工艺的原理和特点进行分析, 指出了各自的优势和不足之处, 最后展望了 3D 打印技术在制造钛及钛合金工件方面的发展前景。

## 1 粉末床熔融型

目前, 基于粉末床熔融型的技术主要包括选区激光熔融(selective laser melting, SLM)、电子束熔化(electron beam melting, EBM)以及选区激光烧结(selective laser sintering, SLS)。基于粉末床打印的机制由麻省理工学院(MIT)率先提出, 主要针对陶瓷、金属等粉末材料。该机制是在平面基板上将一层薄薄的粉末材料通过化学试剂(粘合剂)或高能束(烧结/熔化)来将其熔化或固结在一起, 直至完全打印出对

收稿日期: 2020-03-17

基金项目: 新金属材料国家重点实验室开放研究基金(2019-ZD08)

作者简介: 汪豪杰, 男, 1996 年生, 硕士, 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083, 电话: 010-82377286, E-mail: hj18437923589@163.com

象为止<sup>[9,13,14]</sup>, 工艺原理如图 1 所示。根据粉末床体系的结合机理可将粉末床熔融型细分成两类。一类是以 SLM 和 EBM 为代表的固态烧结, 结合过程发生在  $T_m/2$  和  $T_m$  之间, 其中  $T_m$  是材料熔化温度。另一类是 SLS 的液相辅助烧结, 通常用于制造包含少量可降解聚合物的金属或陶瓷材料中。

### 1.1 选区激光熔融 SLM

SLM 也可以称之为激光粉末床熔融 (L-PBF), 是目前金属 3D 打印成型中使用最普遍的技术。采用精细聚焦光斑快速熔化预置金属粉末, 直接获得任意形状以及具有完全冶金结合的零件, 得到的制件致密度可达 99% 以上。杜宝瑞等人<sup>[15]</sup>基于 SLM 打印成形了航空发动机喷嘴。经过测量, 可获得 13.5% 的轻量化效果, 打印误差小于 0.2 mm, 满足局部精加工的余量要求, 随炉试件力学性能达到传统铸锻件水平。利用 SLM 还生产了拥有良好拉伸性能的 Ti5Al5V5Mo3Cr 合金。与同类产品相比, 样品显示出良好的拉伸性能, 这是一种航空航天和结构应用的极佳候选材料<sup>[16]</sup>。金属间 TiAl 基合金是另一类适用于航空航天和飞机应用的衍生合金, Li 等<sup>[17]</sup>制备了 Ti45Al2Cr5Nb 合金, 样品显示出比铸件更高的硬度。并研究了基板预热温度对织构、相组成和性能的影响。在生物医学行业中, SLM 可以被用来制造具有与骨骼相同的具有优异力学性能的植入物。Han 等人<sup>[18]</sup>采用 SLM 在纯钛基体上制备了医用 Ti-Fe-Zr-Y 合金, 其能促进细胞的早期黏附和增殖, 没有细胞毒性, 且综合性能优于 Ti70.5Fe29.5 和 Ti6Al4V 合金。Chlebus 等人<sup>[19]</sup>选择了 Ti6Al7Nb 合金, 因为它的生物相容性高于 Ti6Al4V, 并且所生产的样品的弹性模量和硬度与 Ti6Al4V 合金相当。尽管钛和钽的熔点和密度显著不同, 但 Sing 等人<sup>[20]</sup>也成功应用

SLM 制造出蜂窝状结构的新型钛-钽合金, 并研究了加工参数对制造样品的尺寸精度和力学性能的影响。日本 Pattanayak 等人<sup>[21]</sup>探讨了 SLM 激光功率、扫描速度及阴影模式等加工条件对制备致密产品的影响, 并制备了具有类似人松质骨结构的多孔钛支架。支架孔隙率在 75%~55% 时, 抗压强度在 35~120 MPa 之间, 且体外实验表明有良好的骨磷灰石沉积效应。

通常, SLM 系统使用粒径在 15~45  $\mu\text{m}$  范围的粉末, 粉末必须是高度球形的, 并且具有针对粉末流动而优化的粒度分布。具有良好流动性的粉末才能使其散布在整个床层上以形成每一层, 填充密度不能太高, 因为这会阻碍流动。但是, 堆积密度也不应太低, 粉末床中空间太大会导致熔融零件出现孔隙<sup>[22]</sup>。这在某种程度上会提高打印的成本。当前市售的球形钛粉一般都在 3000 元/kg 左右。

同时, SLM 打印钛零件过程中的冷却温度梯度一般比较大, 且冷却速率较高。在钛合金的凝固过程中, 钛合金的  $\beta$  相转变为  $\alpha$  相的过程来不及进行, 导致凝固组织中形成大量过饱和的针状马氏体  $\alpha'$ <sup>[23,24]</sup>, 且马氏体尺寸与冷却速率密切相关。当冷却速率越高时, 马氏体的尺寸越细<sup>[25]</sup>。精细的微观结构几乎完全趋向于柱状晶粒, 这会导致力学性能的各向异性。因此, 对比于其他传统加工方法, SLM 打印零件具有抗拉性能较高、延展性较差等特点, 这是不希望看到的<sup>[26]</sup>。有研究提出, 通过开发一些新型的合金系统如钛铜合金<sup>[27]</sup>, 可以很好地解决高热梯度的负面问题, 预计在航空航天和生物医学行业中也有很好的应用前景。

### 1.2 电子束熔化 EBM

EBM 由瑞典的 Arcam AB 公司开发, 与激光选区熔融工艺不同, EBM 使用的是聚焦的高能高速电子束

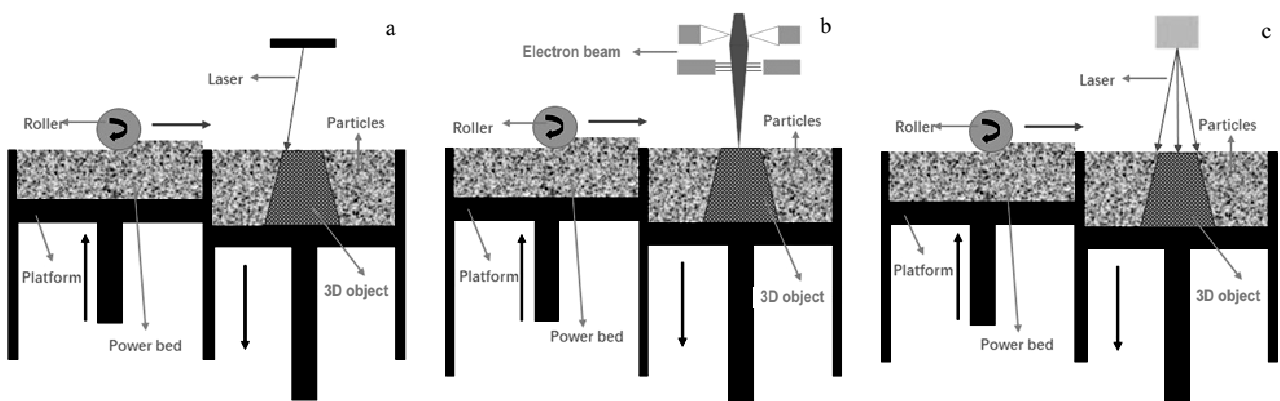


图 1 3 种粉末床熔融型成型工艺示意图

Fig.1 Schematic diagrams of three types of powder bed fusion molding process: (a) SLM, (b) EBM, and (c) SLS

来轰击金属粉末, 从而使得粉末材料熔化成形。EBM 的电子束输出能量通常比 SLM 的激光输出功率大 1 个数量级, 扫描速度也远高于 SLM, 因此 EBM 在构建过程中, 需要对造型台整体进行预热, 防止成型过程中温差过大而带来较大的残余应力<sup>[28]</sup>。打印 Ti6Al4V 粉末时, 粉末床温度应保持在 550 °C 左右。此外, EBM 必须在仅含少量氦气的真空室内进行。在空气甚至惰性气氛中, 电子在与气体分子碰撞或相互作用时都会发生偏转。

Murr 等人<sup>[23]</sup>对比了分别用 EBM 和锻造制成的 Ti6Al4V 组件的微观结构和力学性能, 发现 EBM 样品的平均硬度为 5 GPa, 伸长率比高强度锻造 Ti6Al4V 合金部件高 23%~92%。但是, TEM 分析结果表明, 锻造钛合金的位错密度要小于 EBM 样品。另一方面, Nune 等人<sup>[29]</sup>讨论了由 EBM 制造的 3D 钛合金支架的力学性能、生物学反应以及相关的临床试验, 说明了 EBM 技术在满足生物医学行业当前需求方面的潜力。Fojt 等人<sup>[30]</sup>通过比较 SLS 和 EBM 打印样品在生理溶液中的腐蚀行为, 揭示 3D 打印对细胞相容性可能产生的负面影响。EBM 技术还用于制造其他种类的钛合金泡沫金属<sup>[31,32]</sup>, 孔隙率在 55%~89% 之间, 并且这些泡沫的孔壁或支柱的硬度在 4.1~4.9 GPa 范围内, 高于同样通过 EBM 技术制造的密度更高的 Ti6Al4V 组件的硬度。

相比于 SLM 工艺, EBM 打印过程中较高的基台温度和真空环境下较慢的冷却速率使得零件中的残余应力更少, 会产生更为粗大的微观组织, 较低的抗拉性能, 以及较高的延展性能。也有研究表明, 由于 2 种技术构建环境的不同, EBM 成型钛件的氧含量更低<sup>[33]</sup>。更高的电子束功率 (可达到 3 kW 以上) 可以对更大尺寸的钛粉原料 (45~105 μm) 进行加工, 部件的堆积厚度可达 200 μm。成型后的部件被板结的粉末床包围, 起着支撑悬垂区域的作用, 因此对支撑材料的需求减少了。并且 EBM 拥有更快的构建能力, 更适用于大型钛合金组件的打印。但是, 真空、高温的结合意味着钛合金中的某些成分会损失。例如, Ti6Al4V 合金中的铝元素可能会丢失。较大的粉末尺寸和层厚也意味着 EBM 生产的组件最终表面粗糙度要普遍高于 SLM, 需要根据零件的应用对表面进行机械加工或抛光以达到所需的光洁度。

### 1.3 选区激光烧结 SLS

SLS 技术是利用计算机控制的激光束将粉末材料逐层熔接在一起形成固体三维结构, 为金属材料的 3D 打印开辟了新道路<sup>[34]</sup>。与 SLM 工艺相比, SLS 加工钛及钛合金的研究较少, 通常集中在有限范围的 Ti 合

金上, 其中 Ti6Al4V 合金研究最广泛<sup>[35]</sup>。Das 等人<sup>[36]</sup>首先用激光源对 Ti6Al4V 粉末进行选择性的烧结, 所得样品的致密度仅有 92%, 随后采用热等静压 (HIP) 的后处理步骤进一步提高了零件的密度。由于以这种方式制造的零件需要接近于最终成形, 因此需要额外的加工过程。为了证明 SLS/HIP 工艺的实用性, 有研究者通过这种方法制造了小规模版本的 AIM-9 响尾蛇导弹组件。SLS 也是一种制备钛金属支架的 3D 打印方法。Hollander 等<sup>[37]</sup>加工出了孔径尺寸在 500~700 μm 的网格状钛合金结构和人体椎骨的复制品, 如图 2 所示, 并具有良好的植入物特性, 证实了 SLS 制造零件的可行性。在各种钛合金中, Ti-Mo 合金的 SLS 加工也受到关注。例如, Xie 等人<sup>[38]</sup>通过 SLS 制备了多孔的 Ti-(4%~8%)Mo。结果表明, Mo 元素具有稳定作用, β 相的含量随 Mo 含量的增加而增加, 并发现随着孔隙率的增加, 样品的抗压强度和耐腐蚀性有所降低。

SLS 工艺中以激光器作为加热源来触发的致密化过程是以固态扩散为主, 难以实现金属粉末的局部致密化。可以通过在基质粉末中涂覆或混合熔点较低的其他材料来降低粉末烧结的目标温度, 从而促进致密化。但是由于基质中粘合剂的分布不均匀, 因此涂有粘合剂的基体粉末要比混合的基体-粘合剂系统产生更高的零件强度。为了获得高性能的产品, 基质和粘合剂粉末需要良好的流动特性, 粉末粒径最好在 10~150 μm 之间<sup>[22]</sup>。此外, 激光能量密度、混料配比、床温、层厚等工艺参数也会影响所制造零件的结构和力学特性。在完成 SLS 过程之后, 通过在炉中高温烧结使有机粘合剂进一步分解和去除, 通过等静压和渗透等后处理方法可以减少填料的孔隙率, 从而提高最终零件的密度。SLS 技术的主要优势之一是能够处理粉末形式的任何材料: 聚合物、金属、陶瓷。此外, SLS 不需要使用有机溶剂, 并且可以用于在宏观和微观尺

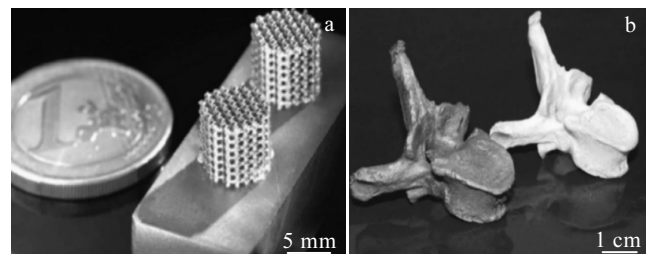


图 2 用 SLS 技术制造的网状 Ti64 合金结构和人体椎骨的复制品

Fig.2 Mesh Ti64 alloy structures (a) and a titanium alloy replica of human vertebrae (b) fabricated by SLS technique<sup>[9]</sup>

度上制作复杂的双相支架几何结构。SLS 技术的主要缺点是较差的表面和尺寸精度，以及所制造零件内的多孔微结构，但它对于大多数应用是可以接受的，特别是在生物医学工程支架制造中。

## 2 定向能量沉积型

定向能量沉积技术 (DED) 根据特定的应用或方法，主要分为激光工程化净成形 (LENS)、直接金属沉积 (DMD)、直接激光制造 (DLF)、激光快速成形 (LRF) 和激光沉积/熔覆 (LMD) [10,39]。该方法可用于陶瓷、聚合物，但通常以金属丝或粉末形式与金属和金属基化合物一起使用。与粉末床方法不同，定向能量沉积的原理 (如图 3 所示) 类似于材料挤出，但是喷嘴不固定在特定轴上，而是在可以多个方向移动的机械臂上。通过系统控制安装在多轴机械臂上的喷嘴将进料聚集到工作台上，与激光汇于一点后被熔化成一堆熔融金属焊接起来。与其他 AM 技术一样，组件是逐层构建的。两轴或三轴系统具有静态基板。因此，在沉积完每一层时，喷嘴都会向上移动，四轴或五轴系统可同时移动喷嘴和底座，彼此独立，从而可构建更复杂的几何形状。

3D 打印钛合金，采用送粉、铺粉式的方式已经有很多金属 3D 打印厂商可以做到。但是新一代高温钛合金的 3D 打印，一直属于一个技术难题。因此，研究高温钛合金材料的激光熔化沉积制造技术具有重要的理论意义和实用价值。鑫精合公司从材料与工艺的匹配性入手，突破了耐温 600 °C 以上高温钛合金材料的激光沉积增材制造工艺，并与多家科研院所联合开展了 Ti60、Ti65、Ti750 等高温钛合金牌号及 800 °C 以上钛基复合材料的开发、工艺摸索与设计应用技术研究。在

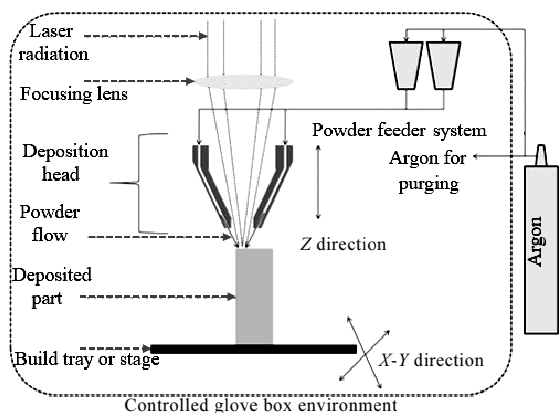


图 3 激光工程化净成形 (LENS<sup>TM</sup>) 过程的示意图

Fig.3 Schematic diagram of laser engineered net shaping (LENS<sup>TM</sup>) process<sup>[39]</sup>

航空应用领域， $\alpha+\beta$  型双相钛合金 (例如 TC11 合金) 被广泛用于制作航空发动机的压气机盘和叶片，这些压气机盘和叶片通常需要承受高应变率载荷<sup>[40,41]</sup>。北京航空航空大学的王华明团队采用激光快速成形 (LRF) 双相钛合金“特种热处理”新工艺，制造出了具有梯度组织和梯度性能的先进航空发动机钛合金整体叶盘，具有极为优异的综合力学性能。Zhu 等人<sup>[42]</sup>通过定向能量沉积工艺制备不同元素含量的钛合金，指出了元素含量与钛合金最终晶粒结构之间的内在联系，该研究将对激光增材制造钛合金结构部件的微观结构和性能控制具有重要意义。过去几年中，研究学者还根据不同的生物医学需要对工业纯钛 (CP-Ti) 样品的加工进行了研究<sup>[43,44]</sup>。例如，Krishna 等<sup>[45]</sup>应用 LENS 生产高度多孔的 CP-Ti 样品，这些样品具有大小互连、设计和功能分级的孔隙，其压缩特性与人类皮质骨相似。此外，有研究发现，常用钛合金中的金属离子 (例如，Ti6Al4V 合金中的铝和钒) 释放到人体中，会对健康有长期影响<sup>[46]</sup>，这促使了更多种类医用钛合金的研发。定向能量沉积工艺也已用于制造其他类型的钛合金，例如与传统方法生产的同类产品相比具有出色强度和延展性的 Ti35Nb7Zr5Ta (TNZT) 合金<sup>[47]</sup>和 Ti-W 合金<sup>[48]</sup>。

定向能量沉积对晶粒结构具有高度的控制能力，可以通过精确控制能量输入、光斑直径 (熔道宽度)、成形方式、扫描路径和层厚，实现任意复杂形状金属零件的成型制造。它在制造大型、复杂、高性能结构时，具有高效率、低成本、高质量等优势。由于该技术的性质，不一定需要平坦的起始表面，这意味着 DED 非常适合将新材料添加到现有零件和组件的维修中，其中新材料可以沉积在损坏的零件上，损坏的涡轮机部件可以使用该技术进行维修。与粉末床熔融技术相比，DED 系统的沉积速率明显要快得多，但同样会在晶粒结构中产生应力。在构建过程中，由于快速加热和冷却，加上钛合金本身导热性较差，可能会产生残余应力。随着熔池越过前一层，金属冷却并凝固，从而使材料迅速膨胀和收缩，并可能导致出现裂纹或变形。此外，在大多数情况下，DED 所制备的构件形状接近于最终形状，因此需要最后的精加工步骤以达到所需的光洁度，可以将增材制造和减材制造合并到一套系统中。现在，市场上已有将定向能量沉积技术和数控加工技术 (CNC) 结合在一起的混合系统。

## 3 粘结剂喷射型

粘结剂喷射主要是指三维打印技术 (3DP)。当前，使用金属粉末的粘合剂喷射的 AM 系统的提供商主要是 ExOne 公司，它的工艺原理与粉末床熔融的过程相

似(见图4<sup>[11]</sup>),金属粉末填充料斗后使用刮平器将细粉层散布在整个构建平台上。然后,喷墨式喷头选择性地沉积液态粘合剂,将粉末颗粒粘合在一起,最后使用物理交联或相变反应将粘合剂部分固化,并不断重复此过程,直至创建出零件。最终生坯零件的强度须保证粉末颗粒能够保持完整几何形状。但是,由于各个粉末颗粒没有彼此物理键合,容易散开,因此将生坯从粉末床移出后需要放置在烧结炉中进行第二步完全固化。烧结是将生坯在惰性气体或真空环境中暴露于高温的过程,金属颗粒间键合形成连续的单一金属结构。同时,去除颗粒间的粘合剂会导致材料收缩,这种收缩需要在最初的模型设计中就考虑到。

迄今为止,已经有研究者报道了通过这种方法来开发生物医用钛合金。Xiong 等人<sup>[49]</sup>对 3DP 法制备出的多孔钛支架展开研究,结果表明,其力学性能与人类骨骼的力学性能非常匹配,证实了通过 3DP 制造多孔钛植入物的可行性。Yadav 等人<sup>[50]</sup>通过制造多个复杂形状 TiC /Ti6Al4V 多孔复合材料模型,证明了 3DP 方法的近净成形能力。3DP 技术也被认为是制造复合材料和功能梯度材料(FGM)的理想制造工艺。研究表明,通过该方法制造钛(Ti)/羟基磷灰石(HA)复合材料和功能梯度植入物的微观结构和力学性能有助于骨细胞向内生长<sup>[51]</sup>。Hong 等<sup>[52]</sup>通过 3DP 设计,合成了适用于定制假体制造的新型 Ti-5Ag(%)合金,其硬度比纯钛样品的硬度高出许多,并且具有与纯钛相似的良好钝化行为。Meenashisundaram 等人<sup>[53]</sup>讨论了使用 3DP 打印和渗透法制造 Ti/Mg 网状植入物的关键因素。通过向 3DP 成形的多孔钛支架网格内渗进镁屑制造了具有优异压缩性能和良好生物相容特性的半降解 Ti/Mg 复合材料。该复合材料显示出低模量(5.2 GPa)和高极限抗压强度(418 MPa),与人类皮质骨相匹配。通

过 3DP 结合液锡渗入法还可以合成新型的 Ti-5Ag-35Sn(%)合金。但腐蚀实验结果显示,该合金虽然尺寸稳定性得到改善,但耐腐蚀性却受到了一定影响<sup>[54]</sup>。

与粉末床熔融和定向能量沉积不同,3DP 是一个相对简单的过程,可在室温条件下进行,并且完全无需支撑,因此最初的生坯生产相对较快。然而,烧结后的 3DP 金属部件都具有较高的孔隙率,为获取高密度组件可能需要做进一步处理。在粉末冶金工业中,渗入另一种较低熔点的金属或合金是生产高密度组件的常用方法,还可以实施 HIP 以消除内部孔隙。但是,对烧结炉或使用 HIP 设备有特殊要求,并且所需的附加处理步骤可能会延长从生坯到最终组件的整个处理时间。同时,由于钛的化学活性大,3DP 成形粘结剂多是含碳含氧的有机物,不可避免会造成钛及钛合金高的 O、C、H 等间隙杂质含量,并且有机物粘结剂在后处理(脱脂和烧结)过程中会分解而产生裂纹或可能引发变形,进而影响其性能。与其他 AM 方法(例如 SLS 和 SLM)相比,使用 3DP 生产零件一般在支架应用中是有利的,但在生产高致密度的高性能零件方面确实有一定的应用局限性。

#### 4 材料挤出型

基于材料挤出型的打印方法具有代表性的是熔融沉积建模(FDM),然而由于钛材本身熔点较高,采用线材原料的方式实施打印并不现实。因此,引入了另外一种挤出型的打印工艺——浆料直写成型(DIW)。DIW 工艺是在室温下使用高粘度浆料通过喷嘴挤出细丝,采用由点到线、由线到面的方式逐层沉积创建出设计的结构。由于所用材料的粘度较高,其开口一般要比粘结剂喷射的喷嘴大得多,随后进行脱脂和烧结,使零件不含有有机物。胶体和纳米颗粒浆料、聚电解质浆料和溶胶-凝胶浆料是用于 DIW 打印的一些典型成形体系<sup>[12]</sup>,DIW 也可以称之为自动注浆成型技术(robotcasting),工作原理如图 5 所示<sup>[55]</sup>。

迄今为止,对聚合物和陶瓷的 DIW 研究最为广泛,并已成功应用到制造硬组织植入物的陶瓷支架中<sup>[56]</sup>。此外,浆料直写成型也被成功应用到金属领域中,例如铜<sup>[57]</sup>、银<sup>[58]</sup>、高熵合金<sup>[59]</sup>等。哥伦比亚大学的 Agrawal 等人<sup>[60]</sup>通过对浆料 3D 打印制备 Ni-Ti 合金所需的原材料和条件进行测试,确定了一种适合作为粘结剂的醇基凝胶介质。Jakus 等人<sup>[61]</sup>在打印颗粒型浆料的研究中指出,溶剂的快速蒸发和随后结合团聚物的沉淀使得浆料在挤出后会硬化。但作者也指出,由于浆料凝固时间长,生产过程很困难。Molero 等人<sup>[62]</sup>研究了阳离子和阴离子稳定剂对制备稳定且浓缩的微

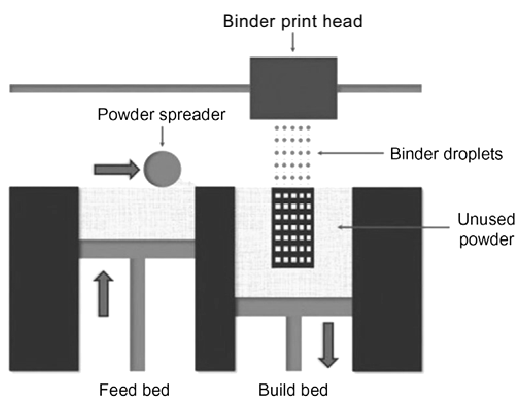


图4 3DP 流程示意图

Fig.4 Schematic diagram of the 3DP process<sup>[11]</sup>

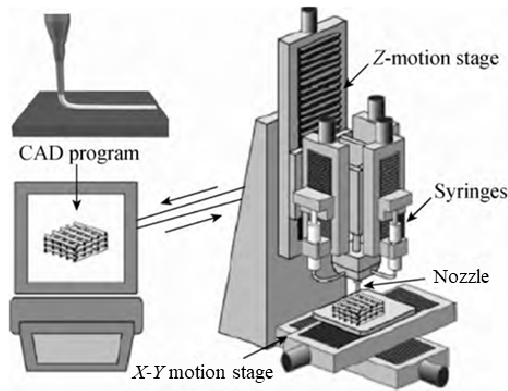


图 5 浆料直写成型设备示意图

Fig.5 Schematic diagram of the DIW deposition apparatus<sup>[55]</sup>

米级钛颗粒 (10 μm) 水基悬浮液的影响, 并将优化的钛悬浮液通过多种技术 (例如自动注浆成型、浸渍、外模板的浸渍或发泡) 来成形钛工件和涂层。虽然没有实现完全致密化, 但人们注意到多孔特征在生物医学植入物等应用中潜在的价值。从 21 世纪初便有学者开始研究有关浆料直写成型钛支架, Li 等人<sup>[63,64]</sup>率先通过 DIW 开发出结构、性能可控的多孔钛植入体, 其特征尺寸从微米到毫米。图 6a, 6b 显示了使用基于甲基纤维素水基溶液的 Ti6Al4V 浆料 (固含量达体积分数 66%) 制成的多孔结构, 具有良好的长丝形状和初始形状保持。这些样品的孔隙率在 39%到 68%之间, 孔径在 200 μm 到 800 μm 之间, 体积收缩率 16.5%。Srivas 等人<sup>[65]</sup>基于同样的打印方法, 获得了孔径为 500 μm, 总孔隙率为 58%的 3D 打印 Ti6Al4V 支架, 烧结

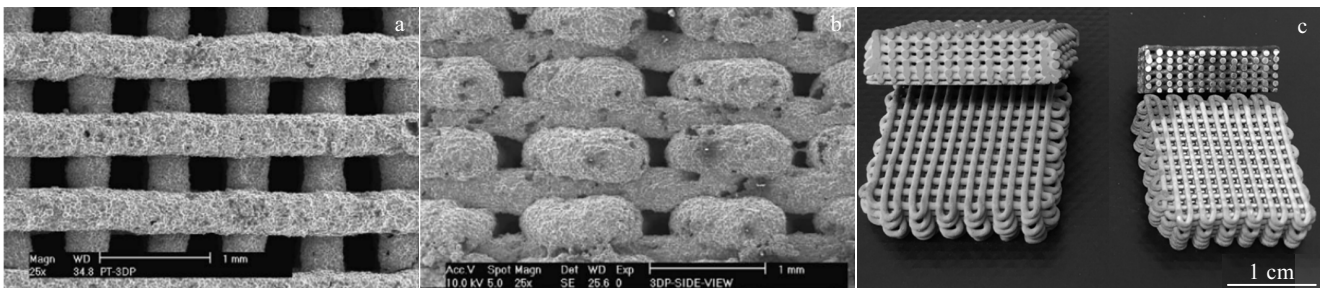


图 6 Ti6Al4V 支架顶视图, 侧视图, 多孔钛支架

Fig.6 Ti6Al4V scaffold: (a) top view, (b) side view<sup>[63]</sup>, and (c) porous titanium lattice structures<sup>[67]</sup>

收缩率为 13%, 抗压强度和弹性模量分别为 39.58 和 450 MPa, 与松质骨的力学性能相当。Chen 等人<sup>[66]</sup>报道了一种热固性的生物聚合物, 用作 DIW 的粘合剂制备出多孔钛人工骨支架, 该支架表现出类似于人皮质骨的有效杨氏模量 (20.2 GPa), 减轻了不良的应力屏蔽效应, 并具有超高的强度 ( $\sigma=340$  MPa)。最近, Elsayed 等人<sup>[67]</sup>通过调节浆料的粘度, 开发了基于水-钛粉末悬浮液的合适浆料配方, 打印出了孔隙率高达 65%的 Ti6Al4V 支架, 见图 6c, 烧结后总收缩量约为 40%, 压缩屈服应力范围在 110~130 MPa 之间, 大大超过了通过 SLM 生产的类似 Ti6Al4V 结构的压缩应力屈服强度(10~30 MPa)。

DIW 依靠浆料挤出、原位固化来打印零件, 从而避免了热梯度并降低了挤出压力。挤出成型的好处在于可以灵活地打印各种不同的材料, 非常适合于制造具有周期性特征的定制多孔支架结构, 几乎不需要表面质量/分辨率。但是, 对于钛及钛合金来说, 使用 DIW 同样很难加工致密的工程部件, 且在低间隙控制上面存在困难, 从而限制了其应用。尽管这项技术最

近已用于组织工程应用的多项生物材料当中, 但有关钛及钛合金方面工艺参数的问题 (例如打印参数、浆料性能等) 还有待进一步探索研究。

## 5 结 语

3D 打印钛及钛合金在航空航天、生物医疗、动力能源、海洋工程等领域展现出广阔的应用前景, 未来使用 3D 打印实现高质量钛组件的大规模生产, 将会是一项非常有挑战性的事业, 也将对传统钛工业产生重大的影响。目前, 尽管基于粉末熔融和定向能量沉积等热源打印的方法针对钛及钛合金已经得到了广泛的应用, 但与传统铸造工艺相比, 小批量和高定制度的高品质钛零件通常会产生高成本, 供料系统所需的球形钛粉制备成本高, 且热源打印设备价格昂贵, 高达 300~1000 万元/套。在此情况下, 低成本打印工艺展现出优势。使用 3DP 和 DIW 的冷打印方式制备钛零件, 该过程避免了热源打印技术中局部高温所引起的问题, 且设备成本低、对原料粉末球形度要求不高。另外, 冷打印技术的显著优势在于, 可以灵活地使用

多种粉末状原料, 在开发钛基复合材料方面显示出比激光增材制造更大的潜力。如何实现钛及钛合金在成形过程中的低间隙控制和烧结致密化, 是未来 3D 冷打印技术的重要发展方向之一。

同时, 为了扩展 3D 打印钛及钛合金的适用性, 促进工业大规模生产, 建议在该领域的未来发展基于材料开发和过程控制, 也可以整合人工智能控件的相关资源, 改进成型机制, 花费较低的成本和更少的时间以近乎最终的形状生产高性能钛组件。

#### 参考文献 References

- [1] Karolewska K, Ligaj B, Wirwicki M *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(2): 1365
- [2] Trevisan F, Calignano F, Aversa A *et al. Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*[J], 2018, 16(2): 57
- [3] Hlmann E, Kersting R, Klein T B *et al. Procedia CIRP*[J], 2015, 35: 55
- [4] Hen Z, Li Z, Li J *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2019, 39(4): 661
- [5] Pirjan A, Petroșanu D M. *Journal of Information Systems & Operations Management*[J], 2013, 7(2): 360
- [6] Han Shoubo(韩寿波), Zhang Yiwen(张义文), Tian Xiangjun(田象军) *et al. Powder Metallurgy Industry(粉末冶金工业)*[J], 2017, 27(6): 44
- [7] Yan Xue(闫雪), Ruan Xueqian(阮雪茜). *Aeronautical Manufacturing Technology(航空制造技术)*[J], 2016, 59(21): 70
- [8] Zhao Danmei(赵丹妹), Wang Chunren(王春仁), Han Qianqian(韩倩倩) *et al. China Medical Device Information(中国医疗器械信息)*[J], 2017, 23(3): 1
- [9] Mullen L, Stamp R C, Brooks W K *et al. Journal of Biomedical Materials Research Part B*[J], 2009, 89(2): 325
- [10] Tofail S A, Koumoulos E P, Bandyopadhyay A *et al. Materials Today*[J], 2018, 21(1): 22
- [11] Cox S C, Thornby J A, Gibbons G J *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2015, 47: 237
- [12] Lewis J A. *Mater Matters*[J], 2008, 3(1): 4
- [13] Tiwari S K, Pande S, Agrawal S *et al. Rapid Prototyping Journal*[J], 2015, 21(6): 630
- [14] Ventola C L. *Pharmacy and Therapeutics*[J], 2014, 39(10): 704
- [15] Du Baorui(杜宝瑞), Yao Jun(姚俊), Zheng Huilong(郑会龙) *et al. Aeronautical Manufacturing Technology(航空制造技术)*[J], 2019, 62(11): 14
- [16] Schwab H, Palm F, Kühn U *et al. Materials & Design*[J], 2016, 105(S5): 75
- [17] Li W, Liu J, Zhou Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 118: 13
- [18] Han L, Wang C, Li Z. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(7): 1323
- [19] Chlebus E, Kuźnicka B, Kurzynowski T *et al. Materials Characterization*[J], 2011, 62(5): 488
- [20] Sing S L, Wiria F E, Yeong W Y. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*[J], 2018, 49: 170
- [21] Pattanayak D K, Fukuda A, Matsushita T *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2011, 7(3): 1398
- [22] Bourell D, Kruth J P, Leu M *et al. CIRP Annals*[J], 2017, 66(2): 659
- [23] Murr L, Esquivel E, Quinones S *et al. Materials Characterization*[J], 2009, 60(2): 96
- [24] Thijs L, Verhaeghe F, Craeghs T *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(9): 3303
- [25] Gu D, Hagedorn Y C, Meiners W *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(9): 3849
- [26] Kobryn P, Semiatin S. *JOM*[J], 2001, 53(9): 40
- [27] Zhang D, Qiu D, Gibson M A *et al. Nature*[J], 2019, 576(7785): 91
- [28] Zhang Y, Wu L, Guo X *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2018, 27(1): 1
- [29] Nune K C, Li S, Misra R D K. *Science China Materials(中国科学: 材料)*[J], 2017, 61(4): 455
- [30] Fojt J, Fousova M, Jablonska E *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2018, 93: 911
- [31] Cheng X, Li S, Murr L *et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2012, 16: 153
- [32] Parthasarathy J, Starly B, Raman S *et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2010, 3(3): 249
- [33] Park H K, Na T W, Yang S M *et al. Materials Letters*[J], 2019, 236: 106
- [34] Birtchnell T, Urry J. *Futures*[J], 2013, 50(2): 25
- [35] Benedetti M, Cazzolli M, Fontanari V *et al. Procedia Structural Integrity*[J], 2016(2): 3158
- [36] Das S, Wohler M, Beaman J J *et al. Materials & Design*[J], 1999, 20(2-3): 115
- [37] Hollander D A, Von Walter M, Wirtz T *et al. Biomaterials*[J], 2006, 27(7): 955
- [38] Xie F X, He X B, Cao S L *et al. Corrosion Science*[J], 2013, 67: 217
- [39] Sahasrabudhe H, Bandyopadhyay A. *JOM*[J], 2016, 68(3): 822
- [40] Liu X, Tan C, Zhang J *et al. International Journal of Impact Engineering*[J], 2009, 36(9): 1143
- [41] Zhu Y, Li J, Tian X *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 607: 427

- [42] Zhu Y Y, Tang H B, Li Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 777: 712
- [43] Roy S, Khutia N, Das D *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2016, 64: 436
- [44] Xue W, Krishna B V, Bandyopadhyay A *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2007, 3(6): 1007
- [45] Krishna B V, Bose S, Bandyopadhyay A. *Acta Biomaterialia* [J], 2007, 3(6): 997
- [46] Haghighi S E, Lu H B, Jian G Y *et al.* *Materials & Design*[J], 2015, 76: 47
- [47] Banerjee R, Nag S, Samuel S *et al.* *Journal of Biomedical Materials Research Part A*[J], 2006, 78(2): 298
- [48] Mendoza M Y, Samimi P, Brice D A *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2017, 48(7): 3594
- [49] Xiong Y, Qian C, Sun J. *Dental Materials Journal*[J], 2012, 31(5): 815
- [50] Yadav P, Bock T, Fu Z *et al.* *Advanced Engineering Materials* [J], 2019, 21(8): 1 900 336
- [51] Qian C, Zhang F, Sun J. *Bio-Medical Materials and Engineering*[J], 2015, 25(2): 127
- [52] Hong S B, Eliaz N, Leisk G *et al.* *Journal of Dental Research* [J], 2001, 80(3): 860
- [53] Meenashisundaram G K, Wang N, Maskomani S *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2020, 108: 110 478
- [54] Hong S B, Eliaz N, Sachs E *et al.* *Corrosion Science*[J], 2001, 43(9): 1781
- [55] Li Yayun(李亚运), Si Yunhui(司云晖), Xiong Xinbai(熊信柏) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2017, 45(6): 793
- [56] Fiocco L, Elsayed H, Badocco D *et al.* *Biofabrication*[J], 2017, 9(2): 25 012
- [57] Hong S, Sanchez C, Du H *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2015, 44(3): 836
- [58] Williams N X, Noyce S, Cardenas J A *et al.* *Nanoscale*[J], 2019, 11(30): 14 294
- [59] Kenel C, Casati N P M, Dunand D C. *Nature Communications*[J], 2019, 10(1): 904
- [60] Agrawal R, Anantachaisilp F, Tirano J *et al.* *Materials Research Express*[J], 2019, 6(10): 106 561
- [61] Jakus A E, Secor E B, Rutz A L *et al.* *ACS Nano*[J], 2015, 9(4): 4636
- [62] Molero E, Sanchez-Herencia A J, Das Neves R G *et al.* *Key Engineering Materials*[J], 2016, 704: 406
- [63] Li J P, Wijn J R D, Blitterswijk C A V *et al.* *Biomaterials*[J], 2006, 27(8): 1223
- [64] Li J P, Habibovic P, Doel M V D *et al.* *Biomaterials*[J], 2007, 28(18): 2810
- [65] Srivas P K, Kapat K, Dadhich P *et al.* *Bioprinting*[J], 2017, 6: 8
- [66] Chen Y, Han P, Vandi L J *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2019, 95: 160
- [67] Elsayed H, Rebesan P, Giacomello G *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2019, 103: 109 794

## Progress and Challenge of 3D Printing Titanium and Titanium Alloys

Wang Haojie, Yang Fang, Guo Zhimeng, Shao Yanru

(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** 3D printing technology is challenging the dominant position of traditional manufacturing processes, especially in the field of metals represented by titanium alloys. In this paper, the research status of mainstream printing techniques used in manufacturing titanium and titanium alloys was introduced. The basic forming mechanism and existing problems of each technique were analyzed in detail. The challenges of process application and possible measures to solve these problems were pointed out. Meanwhile, the main advantages and disadvantages of these techniques were compared for selecting the optimum 3D printing process according to the practical application requirements. The representative applications and related properties of various types of 3D printing titanium and titanium alloys were summarized, and the development direction of 3D printed high-performance titanium parts was pointed out.

**Key words:** 3D printing; titanium alloy; forming mechanism; application challenge; property

---

Corresponding author: Yang Fang, Ph. D., Lecturer, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82377286, E-mail: yangfang@ustb.edu.cn