基于 TPMS 结构的多孔钛制备与表征

李 祥¹, 高芮宁¹, 熊胤泽¹, 何冬梅², 董双鹏³, 张 晨³

(1. 上海交通大学,上海 200240)(2. 上海交通大学医学院附属第九人民医院,上海 200011)(3. 天津市医疗器械质量监督检验中心,北京 300384)

摘 要:多孔钛因具有与人体骨组织相近的弹性模量和允许骨长入的孔隙结构而备受关注。其孔隙结构特征不仅影响 骨长入效果,而且决定了多孔钛的力学性能。通过三周期极小曲面(triply periodic minimal surfaces, TPMS)隐函数参数 的精确调控可以构建出理想的孔隙结构模型。本实验针对 TPMS 模型中常用的 G 单元模型,研究了 G 单元模型隐函数 参数对孔隙率、孔径、杆径等孔隙结构特征的影响规律,设计出了孔隙率约为 77%,孔径分别为 300 (G300)、500 (G500) 微米的均质孔隙结构;模仿自然长骨径向梯度结构模型,构建了相应的 G 单元仿生梯度孔隙结构。采用选区激光熔化(SLM) 增材制造技术制备了相应的多孔钛样件,利用数字显微镜和扫描电镜观测多孔钛的孔隙结构特征,发现 SLM 多孔钛实测 孔隙率低于设计孔隙率,实测孔径小于设计值,实测杆径大于设计值。力学性能检测结果显示,G300 和 G500 多孔钛弹 性模量分别为 2.04 和 3.12 GPa,其最大抗压强度分别为 63.5 和 103.5 MPa,梯度孔隙结构多孔钛弹性模量和最大抗压强 度分别为 6.3 GPa 和 186.9 MPa。研究结果表明,G 单元梯度孔隙结构多孔钛是一种理想的承重部位骨缺损修复体。 关键词:三周期极小曲面;多孔钛;增材制造;力学性能

中图法分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2020)01-0325-06

钛及其合金作为骨科植入物材料已获得广泛应 用,并取得极大的成功。但因材料弹性模量(110 Ga) 远高于人体骨组织(皮质骨 10~30 GPa),会造成应力 遮挡,导致植入假体松动。引入多孔结构能有效降低 植入物结构刚度,且能引导骨长入,形成骨整合,被 认为是解决假体松动的理想途径。传统的多孔钛制备 方法主要有发泡法、致孔剂法、有机泡沫浸渍法等, 这些技术方法难以实现多孔钛孔隙结构和复杂外形的 精确控制。近年来, 增材制造 (additive manufacturing, AM) 技术发展迅猛,利用该技术制备多孔钛的相关 研究已成为国内外当前的研究热点,电子束熔化成形 (electric beam melting, EBM)和选区激光熔化成形 (selective laser melting, SLM) 是两种最常见的多孔 钛增材制造技术, EBM 和 SLM 技术制造的多孔钛不 仅孔隙结构精确可控,还可以结合患者医学影像数据, 制造出具有解剖学外形的个性化多孔钛假体[1-3]。

孔隙结构不仅决定着多孔钛的力学性能,而且还 影响其生物学性能。通过改变孔隙率、孔径、杆径、 空间结构等孔隙结构特征参数,可以实现多孔钛力学 性能的调控,使之与人体骨组织形成力学性能适配。 作为骨修复替代物,多孔钛的孔隙率通常应大于 65%, 孔径 300~800 μm 利于新骨的长入^[4,5]。设计制造具有 理想孔隙结构的力学适配性多孔钛一直是是本领域学 者们追求的目标。利用 CAD 软件设计孔隙单元结构, 如:立方体、蜂窝结构、金刚石点阵结构等,通过阵 列等方法构建三维孔隙结构模型,是常用的孔隙结构 设计方法。这种方法在孔隙特征的精确调控方面比较 繁琐,无法用数学模型进行准确表达。三周期极小曲 面(triply periodic minimal surfaces, TPMS) 是一种在 三维空间中 3 个独立方向均呈周期性的曲面,其面上 的任一点平均曲率均为 0,具有几何形状多样,并可 构建参数化数学模型对其进行描述的优点。通过修改 TPMS 隐函数表达式参数,可以实现孔隙大小和形状 的精确控制^[6-8]。

本研究选择 TPMS 模型中常用的螺旋二十四面体 结构(gyroid, G)为孔隙结构设计模型, TPMS-G 模 型具有较高的比表面积,与松质骨孔隙结构十分相似, 通过调控 TPMS-G 模型隐函数参数来改变孔单元的大 小和孔隙率,实现 G 单元不同孔径均质孔隙结构和梯 度孔隙结构的建模。利用 Mathmatics 软件实现所设计

收稿日期: 2019-01-22

基金项目:国家自然科学基金(51475293);国家重点研发计划(2016YFC1103201)

作者简介: 李 祥, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240, 电话: 021-34206815, E-mail: xiangliwj@sjtu.eduf.cn

孔隙结构的可视化和 STL 模型的输出。采用 SLM 技术制造相应的多孔钛样件,利用超景深数字显微镜和 扫描电镜观测多孔钛孔隙结构特征,通过压缩试验检 测多孔钛样件的力学性能。

1 材料与方法

1.1 均质孔隙结构建模

常用的 TPMS 方程有多种,其 G 单元曲面基本方程为:

 $\varphi_{G}(r) = \cos x \sin y + \cos y \sin z + \cos z \cos x$ (1) 式 (1) 在 (x, y, z) 3 个方向上具有相同的周期。图 la 为 1 个周期(2 π)内的 TPMS-G 曲面。该曲面将三维 空间划分为两个部分,其中一部分可以形成实体,另 一部分则是孔隙,若定义 $\varphi_{G}(r) > 0$ 为实体部分, $\varphi_{G}(r) = 0$ 为交界曲面则形成造孔单元, 即 G 单元,如图 1b 所示。

将 G 曲面偏置并拓展为:

 $\varphi_{\rm G}(r) = \cos(ax)\sin(ay) + \cos(ay)\sin(az) +$

$$\cos(az)\sin(ax) = C \tag{2}$$

式(2)中 C 为常数,同样定义 $\varphi_G(r) > 0$ 为实体部分, $\varphi_G(r) < 0$ 为孔隙部分, $\varphi_G(r) = 0$ 为交界曲面则形成偏置 后的 G 单元结构。通过引入常数 α 来调控曲面周期, 即单元大小,从而改变孔隙结构的孔径和杆径尺寸, 周期计算公式为:

$$T = \frac{2\pi}{a} \tag{3}$$

单元孔隙率 P 的定义为:

$$Porosity = (1 - \frac{V}{V_0}) \times 100\%$$
(4)

式(3)中, V为造孔单元体积, V₀为造孔单元所在周期 正方体的体积。

不同的 C 值对应不同的孔隙率, 二者成线性关系, 如图 2 所示。





Fig.2 Relationship between C value and cell porosity

通过拟合可以得出,G单元孔隙率 P 与常数 C 近 似满足:

$$P=0.3299C+0.5002$$
 (5)

由于 TPMS 曲面的周期性,不需要将造孔单元进 行阵列操作,只需要给定建模边界即可由造孔单元拓 展到整体结构,如将建模边界设定为圆柱体,则利用 mathematica 软件实现的可视化 G 单元均质多孔结构 STL 模型如图 3 所示。TPMS-G 均质多孔结构的方程 和建模过程可参考文献[9,10]。

1.2 梯度孔隙结构建模

利用 TPMS-G 单元模型构建梯度孔隙结构的方程为:

$$\varphi_{G}(r) = \cos(ax)\sin(ay) + \cos(ay)\sin(az)$$
$$+\cos(az)\sin(ax) = C(x, y) \qquad (6)$$
$$C(x, y) = k(x^{2} + y^{2}) + b \qquad (7)$$

其中 C(x, y)为梯度孔隙率的控制方程,在给定孔隙率 条件下,可通过待定系数法求出系数 k 和 b。





Fig.3 STL model of uniform pore structure with unit G



图 1 TPMS-G 曲面和 TPMS-G 单元 Fig.1 TPMS-G surface (a) and TPMS-G unit cell (b)

如:模仿人体长骨径向梯度孔隙结构,即皮质骨和 松质骨的梯度分布,设定最外层孔隙率为 30%,中心 孔隙率为 90%,平均孔隙率为 60%,仿长骨模型的外 形为圆柱体,其直径为 15 mm,高为 20 mm。

$$\begin{cases} C(x, y) = C_{0.3}, x^2 + y^2 = r^2 \\ C(x, y) = C_{0.9}, x^2 + y^2 = 0^2 \end{cases}$$
(8)

式中, *C*_{0.9} 为孔隙率 90% 所对应的 *C* 值, *C*_{0.3} 为孔隙 率 30% 所对应的 *C* 值。

由式(5)可计算出 *C*_{0.9}=1.21, *C*_{0.3}=-0.61。 因圆柱体半径 *r* = 7.5, 高 *h* = 20, 则有:

$$\begin{cases} k = \frac{C_{0.3} - C_{0.9}}{r^2} = -0.0324 \\ b = C_{0.9} = 1.2119 \end{cases}$$
(9)

则:

$$C(x, y) = -0.0324(x^{2} + y^{2}) + 1.2119$$
(10)
若令 $a=\pi$,则该径向梯度多孔结构方程为:
 $\varphi_{G}(r) = \cos(\pi x)\sin(\pi y) + \cos(\pi y)\sin(\pi z) + \cos(\pi z)\sin(\pi x) = -0.0324(x^{2} + y^{2}) + 1.2119$ (11)

利用 Mathematica 软件对式(11)进行可视化处理,建立相应的 STL 模型,如图 4 所示。TPMS-G 单元模型构建梯度孔隙结构的方程和建模过程可参考文献[11,12]。

1.3 多孔钛增材制造

采用 SLM 技术制造多孔钛样件,该技术的基本工 艺过程是:首先对所设计的三维孔隙模型 CAD 数据 (STL 文件)进行分层切片处理,并导入 SLM 设备 (EOS M280),设备抽真空,送粉系统工作,运行柔 性刮刀,在基板上均匀铺设一层 Ti6Al4V 粉末(粒径 15~50 µm);然后,激光束按照预先设定的扫描路径对 基板上的粉末进行选择性扫描,被激光烧结到的粉末 熔化并凝固,形成样件的第1层;然后基板下降一个 层厚的距离,送粉缸上升 1.5 倍层厚的距离,用刮刀 在已成形层上均匀铺设一层粉末,激光束再次选择性





烧结熔化粉末,重复这一过程,直到样件打印完成。 本次多孔钛样件的打印工艺参数为:激光功率180W, 铺粉层厚 30 µm,扫描速率130 mm/s。

1.4 结构与力学性能表征

利用超景深数字显微镜(digital microscope, DM, VHX-1000, Keyence, Japan)和扫描电镜(scanning electronic microscope, SEM, Zeiss Ultra Plus)观测多孔 钛孔隙结构特征。利用 DM 在线测量工具测量多孔钛 样件的孔径和杆径。通过 SEM 照片检测多孔钛样件杆 和孔的形貌特征。采用称重法测量多孔钛样件孔隙率:

Porosity =
$$(1 - \frac{V}{V_0}) \times 100\% = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} (1 - \frac{\frac{M_{i}}{\rho}}{\frac{1}{4}\pi D^2 H}) \times 100\%$$
 (12)

式(12)中 V 为多孔钛样件体积, V_0 为与多孔钛样件 相同外形的实体圆柱体积,D 和 H 分别为多孔钛样件 的直径和高度, m_i 为多孔钛样件的质量, $i = 1 \sim N$, N为测试样件数量(N=5), ρ 为 Ti6Al4V 材料密度($\rho=$ 4.43 g/cm³)。

通过压缩试验测试多孔钛样件的力学性能,样件 直径为15 mm,高20 mm,所用设备为美国 MTS 880 电液伺服试验机,加载速率为0.5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 多孔钛结构表征

利用 SLM 技术制造的 G 单元均质和梯度孔隙结 构多孔钛样件如图 5 所示。利用 DM 观察 G 单元均质 和梯度孔隙结构多孔钛样件的上表面,如图 6 所示, 从图中可以看出,多孔钛样件的孔隙结构特征与设计 特征一致。作为骨修复替代物,多孔钛的孔隙结构不 仅对其力学性能起着决定性作用,而且对其生物学性 能,如:细胞粘附、营养物质和氧气的交换、代谢废 物的排出、新骨的长入等,有重要的影响。从宏观结 构上看,SLM 技术很好的实现了多孔钛孔隙结构的精 确控制。

利用 DM 观测均质多孔钛样件的孔径和杆径,从 微观尺度上比较设计特征与 SLM 成形特征的差别;均 质孔隙结构模型的设计值与测量值如表 1 所示。

DM 测试结果显示,G 单元均质孔隙结构多孔钛 实测孔径小于设计值,实测杆径尺寸大于设计值,实 测孔隙率小于设计值。而且,设计的杆径越小,打印 出的实际杆径与设计值之间的相对误差就越大。

从多孔钛及孔隙结构的 SEM 照片(图7)中可以 看出,多孔钛的杆表面凹凸不平,有明显的台阶效应, 且附着了大量局部熔融的粉体颗粒,这种粗糙的杆表 面有利于骨组织附着,使得宿主骨与多孔钛形成牢固



图 5 SLM 多孔钛样件 Fig.5 Porous Ti samples prepared by SLM





Fig.6 DM images of porous Ti samples with G500 (a) and radial graded structure (b)

表 1 G 单元均质孔隙结构特征

 Table 1
 Characteristics of G unit cell uniform porous structure

	Pore	Strut	Porosity/%
	diameter/µm	diameter/µm	
Designed	300	180	77.6
value	500	290	76.8
Measured	$225\!\pm\!6$	$264\!\pm\!10$	69.9
value	375 ± 16	403 ± 13	66.4





的结合。但是,在疲劳载荷的作用下,粉体颗粒会从 多孔钛表面脱落,进入人体,可能会造成炎症反应, 因此,有必要采用一些后处理方法,如:喷丸、化学 处理等,将这些局部熔融的粉体颗粒去除干净。

2.2 多孔钛力学性能检测

G 单元均质孔隙结构和梯度孔隙结构多孔钛的应 力应变曲线如图 8 所示。曲线基本可分为 3 个阶段, 线弹性阶段,屈服平台阶段和致密化阶段。在线弹性 变形阶段,压缩应力和应变基本按照线性关系快速增 加,呈直线快速上升;在屈服平台阶段,主要发生塑 性变形, 应变增大, 应力变化幅度较小, 随着应变增 加,多孔钛样件逐步发生破坏。在致密化阶段,随着 应变的增加,应力会随之不断增大,直至多孔钛试样 被压实或者压溃。其中,G300多孔钛样件在达到最大 抗压强度后,随着应变的增加,应力出现了较小幅度 的降低, 屈服平台阶段的应力波动很小。G500多孔钛 样件在应力达到最大值后,随着应变的增加,应力呈 现了较大幅度的降低,屈服平台阶段的应力波动较 G300 大。仿生梯度多孔钛样件在应力达到最大值后, 随着应变的增加,应力出现了大幅度下降,而且屈服 平台阶段的应力波动更加剧烈。



图 8 多孔钛应力应变曲线 Fig. 8 Stress-strain curves of porous Ti samples

G300 多孔钛样件的弹性模量和最大抗压强度分别 为 2.04 GPa 和 63.5 MPa, G500 多孔钛的弹性模量和最 大抗压强度分别为 3.12 GPa 和 103.5 MPa。G 单元梯度 孔隙结构多孔钛的实测孔隙率为 61.3%, 其弹性模量和 最大抗压强度分别为 6.3 GPa 和 186.9 MPa。G 单元均 质和梯度孔隙结构多孔钛的弹性模量与人体骨组织相 近,具有良好的力学适配性,能有效降低应力遮挡效应。 但 G300 和 G500 多孔钛的最大抗压强度均低于人体皮 质骨的最大抗压强度,因此,不适合用于承重部位骨缺 损的修复。仿生梯度孔隙结构多孔钛的弹性模量和最大 抗压强度与人体皮质骨(弹性模量: 10~20 GPa, 最大 抗压强度: 130~190 MPa) 十分相近,因此,更适合用 于称重部位大段骨缺损的修复替代。G单元梯度孔隙结 构多孔钛的力学性能优于 G300 和 G500, 其主要原因 是G单元梯度孔隙结构的孔隙率低于G300和G500, 因为孔隙率是影响多孔钛力学性能最主要的孔隙特征 参数,孔隙率高则力学性能低^[13]。此外,单元类型、 空间走向、孔径分布等特征参数对力学性能都有不同程 度的影响,相同孔隙率条件下,单元类型不同力学性能 不同[14,15]; 单元类型相同, 空间走向不同力学性能不 同^[16,17];孔径分布不同力学性能也会发生改变^[18],G 单元梯度孔隙结构多孔钛力学性能优于均质孔隙结构 G300 和 G500 的另一个重要原因是孔径分布发生改变 导致的。 从图 6 和 7 中可以看出, G 单元梯度孔隙结 构多孔钛的杆径、孔径、孔隙率由中心向外径向呈现梯 度变化,杆径逐渐增大,孔径逐渐减小,孔隙率逐渐降 低。外部载荷基本由低孔隙率、大尺寸杆径区域承担, 孔隙率的降低和杆径的增大会使孔隙结构的承载能力 显著提升^[19,20]。因此, G单元梯度孔隙结构多孔钛力学 性能优于均质孔隙结构。

图9所示为G单元均质和梯度孔隙结构多孔钛压 缩过程中的变形行为,从图中可以看出,G单元均质 孔隙结构多孔钛在压缩过程中,首先是样件的中部出 现破坏,然后,从上下两端向中间部位逐层被压实, 直到样件被压致密化。G单元梯度孔隙结构多孔钛在 压缩过程中,出现了近45°方向的剪切破坏,然后, 样件在被继续压缩过程中逐步被压溃,出现多个碎片。



图 9 多孔钛样件压缩过程变形行为



3 结 论

1) 建立了基于 TPMS 模型的 G 单元均质孔隙结构,通过调控 TPMS-G 隐函数参数,实现了 G 单元均质孔隙结构孔隙率、孔径、杆径等孔隙特征的精确设计;引入梯度孔隙率控制方程,模仿自然长骨结构,建立了径向梯度孔隙模型。

2)利用 SLM 技术制备了 G 单元均质和梯度孔隙 结构的多孔钛样件,其三维孔隙结构与设计特征基本 一致。样件实测孔隙率、孔径低于设计值,实测杆径 大于设计值,杆表面附着大量局部熔融的粉体颗粒, 且有明显的台阶效应,这是 SLM 技术固有特征。

3)G单元均质和梯度孔隙结构的多孔钛样件都具 有较低的弹性模量,能与骨组织形成很好的力学适配, 其中,仿自然长骨模型的径向梯度孔隙结构多孔钛具 有与人体皮质骨更相近的力学性能,适用于承重部位 大段骨缺损的修复替代。

参考文献 References

- Wang Xiaojian, Xu Shanqing, Zhou Shiwei et al. Biomaterials
 [J], 2016, 83: 127
- [2] Melancon D, Bagheri Z S, Johnston R B et al. Acta Biomaerialia[J], 2017, 63: 350
- [3] Tan X P, Tan Y J, Chow C S et al. Materials Science and Engineering C[J], 2017, 76: 1328
- [4] Taniguchi Naoya, Fujibayashi Shunsuke, Takemoto Mitsuru et al. Materials Science and Engineering C[J], 2016, 59: 690
- [5] Arabnejad Sajad, Johnson R Burnett, Pura Jenny Ann et al. Acta Biomaterialia[J], 2016, 30: 345
- [6] Ataee A, Li Y, Fraser D et al. Materials & Design[J], 2018, 137: 345
- [7] Y ánez A, Cuadrado A, Martel O et al. Materials & Design[J], 2018, 140: 21
- [8] Afshar M, Anaraki A P, Montazerian H. Materials Science & Engineering C[J], 2018, 92: 254
- [9] Ataee A, Li YC, Fraser D et al. Materials & Design[J], 2019, 137: 345

- [10] Yang L, Yan C Z, Han C J et al. International Journal of Mechanical Sciences[J], 2018, 148: 149
- [11] Yang L, Mertens R, Ferrucci M et al. Materials & Design[J], 2019, 162: 394
- [12] Liu F, Mao Z F, Han C J et al. Materials & Design[J], 2018, 160: 849
- [13] Zadpoor A A, Hedayati R. J Biomed Mater Res Part A[J], 2016, 104A: 3164
- [14] Al-Ketan O, Rowshan R, Al-Rub R K. Additive Manufacturing[J], 2018, 19: 167
- [15] Kadkhodapour J, Montazerian H, Darabi A C et al. J Mech Behav Biomed Mater[J], 2015, 50: 180
- [16] Yanez A, Cuadrado A, Martel O et al. Materials and Design[J], 2018, 140: 21
- [17] Choy S Y, Sun C N, Leong K F et al. Additive Manufacturing[J], 2017, 16: 213
- [18] Yang N, Tian Y L, Zhang D W. Medical Eng Physics[J], 2015, 37: 1037
- [19] Zhang X Y, Fang G, Xing L L et al. Materials & Design[J], 2018, 157: 523
- [20] Li D W, Liao W H, Dai N et al. Computer-Aided Design[J], 2018, 104: 87

Fabrication and Characterization of Porous Titanium Based on TPMS Structure

Li Xiang¹, Gao Ruining¹, Xiong Yinze¹, He Dongmei², Dong Shuangpeng³, Zhang Chen³

(1. Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(2. Shanghai Ninth People Hospital, Shanghai Jiao Tong University School of Medicine, Shanghai 200011, China)

(3. Tianjin Medical Device Supervision and Testing Center, Beijing 300384, China)

Abstract: Porous titanium (Ti) has attracted much attention due to its elastic modulus similar to that of human bone tissue and the pore architectures allowing bone ingrow. The pore architectures not only have influence on the effect of bone ingrowth but also determine the mechanical properties of porous Ti. An ideal pore architecture can be constructed by precise regulating of implicit function parameters of triply periodic minimal surface (TPMS). The Gyroid (G) cell structure was used in this paper. The influences of implicit function parameters of G cell on pore structure characteristics, such as porosity, pore diameter and strut diameter were investigated. The homogeneous pore structures with porosity of about 77% and pore size of 300 (G300) and 500 µm (G500) were designed. Mimicking the radial gradient structure of natural long bone, the graded G pore structure was constructed. Selective laser melting (SLM) technique was used to fabricate the porous Ti samples. Digital microscope and scanning electron microscopy (SEM) were used to observe the pore architecture characteristics of the SLM-produced porous Ti. It is found that the measured porosities of SLM-produced Ti samples are lower than the designed values. The compression tests were examined. The results show that the elastic modulus of porous titanium of G300 and G500 is 2.04 GPa and 3.12 GPa, respectively, and its maximum compressive strength is 63.5 MPa and 103.5 MPa, respectively. The elastic modulus and maximum compressive strength of porous Ti is an ideal alternative candidate for bone defect repair in load-bearing sites. **Key words:** triply periodic minimal surface; porous titanium; additive manufacturing; mechanical properties

Corresponding author: Li Xiang, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, P. R. China, Tel: 0086-21-34206815, E-mail: xiangliwj@sjtu.edu.cn