

不规则多孔结构钛合金人体植入物的制备和性能研究

王琪¹, 刘小娜¹, 黄晟¹, 陆军²

(1. 江苏科技大学 机械工程学院, 江苏 镇江 212003)

(2. 江苏省苏州市康力骨科器械有限公司, 江苏 张家港 215600)

摘要: 相比规则多孔结构, 不规则多孔结构更能较好地模仿实际骨小梁结构。基于 Rhion 6 软件中 GH 插件构建了不规则多孔结构模型, 并采用激光选区熔化技术(SLM)制备出 2 组多孔结构植入物样件。对多孔结构样件进行了热处理和力学性能测试, 比较热处理前后力学性能变化。实验表明: 当不规则度增加时, 弹性模量和抗压强度降低; 当孔隙率增加时, 弹性模量和抗压强度增加。多孔结构样件经过 880 °C/30 min/FC 热处理后, 弹性模量无明显变化, 抗压强度下降, 延展性变好。

关键词: 增材制造; 不规则多孔结构; 植入物; 力学性能; 热处理

中图分类号: TG146. 23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2021)04-028-06

Preparation and Properties of Titanium Alloy Human Implants with Irregular Porous Structure

Wang Qi¹, Liu Xiaona¹, Huang Sheng¹, Lu Jun²

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

(2. Suzhou Kangli Orthopedic Instruments Co., Ltd., Zhangjiagang 215600, China)

Abstract: Compared with the regular porous structure, the irregular porous structure can better imitate the actual trabecular structure. Based on GH plug-in in Rhion 6 software, an irregular porous structure model was constructed. Two sets of porous implant samples were prepared by selective laser melting (SLM). The mechanical properties of the samples with porous structure were tested and compared before and after heat treatment. The results show that the elastic modulus and compressive strength decrease with the increase of irregularity, the elastic modulus and compressive strength increase with the increase of porosity. After 880 °C/30 min/FC heat treatment, the elastic modulus of the sample with porous structure has no obvious change, the compressive strength decreases and the ductility becomes better.

Key words: additive manufacturing; irregular porous structure; implant; mechanical properties; heat treatment

钛合金植入物具有无毒、质轻、高强度和良好的生物相容性。研究表明, 钛合金的弹性模量与骨组织的弹性模量有差异, 植入物和骨组织接触面之间好似有屏障, 植入物承接了原作用在骨骼上的法向应力, 使应力传输不到相邻的骨组织上, 即产生“应力屏蔽”效应。骨长期受到较小的应力刺激, 会逐渐出现骨细胞凋零, 使得植入物和骨组织界面间

产生间隙, 最终导致植入物松动或脱落^[1]。

人体骨骼内部存在孔隙, 其结构复杂, 具有不均匀性和各向异性, 即使在同一部位, 力学性能也有很大差别。将多孔结构应用于钛金属植入物可以将植入物的弹性模量降低到人体骨组织的弹性模量范围内, 缩小骨组织与钛金属植入物的力学性能差异, 使得“应力屏蔽”问题得到一定程度的解决^[2]。同时, 多孔结构可为血液和组织液的运输提供通道, 促进骨组织的长入, 进而实现骨组织与植入物的融合。

基于 Voronoi 剖分原理, 在空间内给定种子点的

收稿日期: 2020 - 10 - 21

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0700900)

通信作者: 王琪(1962—), 男, 教授。

基础上,通过 Rhion 6 软件中 GH 插件的特定算法将种子点连接在一起,形成空间多面体,这些多面体区域实现空间的划分,且每个多面体区域相互独立;利用 GH 插件中 3D Voronoi 运算器生成 Voronoi 单元,然后利用 GH 插件中 Mesh 运算器构建四边形网格,形成多孔结构^[3]。采用激光选区熔化技术(SLM)制备多孔结构样件,研究了不规则度和孔隙率对多孔结构件抗压强度和弹性模量的影响,以期为不规则多孔结构件的制备提供借鉴。

1 不规则多孔结构建模

1.1 不规则多孔结构设计

利用 Rhion 6 软件进行不规则多孔结构设计。首先在 GH 插件自带的产生随机点的运算器中生成 Voronoi 多面体,给定边长为 $a_1 \times a_2 \times a_3$ 的长方体,生成 $m \times n$ 个规则排列的点阵。其次,将第 i 层第 m 行第 n 列的坐标 $P_{mni} = (x, y, z)$ 设为球心,生成半径为 R_i 的球体,然后在球体中生成一个与球体中心不同的任意点,记录 $P'_{mni} = (x', y', z')$ 为生成的任意点,形成随机网格。任意点的生成规则满足等式(1)。

$$\begin{cases} x' = x + R \text{ rand} \sin(\pi \text{ rand}) \cos(2\pi \text{ rand}) \\ y' = y + R \text{ rand} \sin(\pi \text{ rand}) \cos(2\pi \text{ rand}) \\ z' = z + R \text{ rand} \cos(\pi \text{ rand}) \end{cases} \quad (1)$$

式中:rand 是服从均匀分布并在区间 $[0, 1]$ 中生成任何值的随机函数。然后,删除原点阵,提取新点阵;再次,利用 GH 插件中 3D Voronoi 运算器生成泰森多边形元胞,用 Mesh 运算器构建四边形网格,用 Weave Bird 插件合集下的网格柔化运算器对网格作细分处理,使网格边界更加平滑;最后,通过布尔运算形成特定形状并封闭的曲面,完成多孔结构建模。每个单独空间多边形的梁是通过间接调 Voronoi 单元的孔径系数来改变棱的粗细形成的,通过布尔运算并集形成特定形状的封闭表面,形成多孔结构^[3]。不规则多孔结构建模过程如图 1 所示。

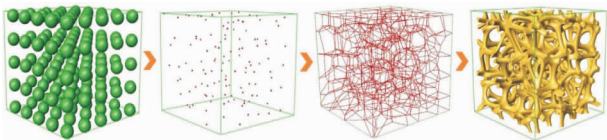


图 1 不规则多孔结构建模示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of irregular porous structure modeling

1.2 多孔结构的结构特征

1.2.1 不规则度

不规则度既是孔隙结构的整体特征,也是单个孔隙的局部特征。单个规则孔隙与不规则孔隙的偏差表示单个孔隙的不规则度。多孔结构中所有孔隙不规则度的平均值是整个多孔结构的不规则度(μ)^[3],定义如式(2)。

$$\mu = \frac{1}{N} \sum \frac{|P_{mni}P'_{mni}|}{a_i} \quad (2)$$

式中: $P_{mni}P'_{mni}$ 是规律点 P_{mni} 与随机点 P'_{mni} 之间的距离; a_i 是两球心间距离; N 为孔的个数。这种方法需要计算所有的孔隙,当孔隙数量较大时计算量较大。

基于三维 Voronoi 图生成多孔结构。三维 Voronoi 图的结构由点数和空间分布决定,因此多孔结构不规则度 μ 由概率球半径 R_i 与点间距 a_i 控制,不规则度 μ 和 R_i/a_i 间存在线性关系^[3],即:

$$\mu = 0.996(R_i/a_i) + 0.007 \quad (3)$$

1.2.2 孔径系数

相对于孔隙率,孔径为一个微观参数,是一个等效概念,指的是孔的公称直径。本研究中将不规则多边形孔等效为具有相同面积的圆孔。鉴于不规则多孔结构的孔数量多且形状各异,这里定义不规则多孔结构的孔径是若干平面等效圆孔直径的平均值,按公式(4)计算^[3]。

$$R = \frac{1}{N} \sum_{N+1}^N \sqrt{4S_i^*/\pi} \quad (4)$$

式中: R 为孔径, S_i^* 为孔隙面的面积。对于不规则的多孔结构,仅仅统计孔径大小是不够的。不规则多孔结构的一个 Voronoi 多面体单元由多边形面构成,每个面的边生成圆柱形的孔棱,各个面的面积被圆柱形的孔棱占据。随着孔棱直径的不断增大,有可能使得较小的孔减小甚至消失。为了控制孔和孔棱的尺寸,引入孔径系数 K 。 K 是单个 Voronoi 多面体单元某面的面积 S_i 与单个 Voronoi 多孔结构某面的面积 S_i^* 的比值,按公式(5)计算^[4]。

$$K = \frac{S_i}{S_i^*} \quad (5)$$

种子点数、不规则度和孔径系数是影响孔隙率的 3 个因素。其中,不规则度或种子点数改变时,孔隙率的改变程度很小,甚至可以忽略不计,而孔径系数是影响孔隙率的决定性因素,孔隙率随孔径系数的增大呈现正线性变化^[3]。因此,本研究只考虑孔径系数对孔隙率的影响。

1.2.3 孔隙率

多孔结构可以看成是孔棱和气相孔隙结合的复杂结构。孔隙率表示的是气相体积占总体积的百分比。SLM 制备多孔结构样件的实际孔隙率可以通过工业计算机断层扫描(CT)进行测量。首先,利用线切割技术测量立方体的边长,得到外轮廓体积 V_{outer} ,然后采用工业 CT 扫描并重建多孔结构样件的三维模型,利用阈值划分获取多孔结构实体部分体积 V_{porous} ,实际孔隙率(Φ)按式(6)计算^[4]。

$$\Phi = \left(1 - \frac{V_{porous}}{V_{outer}}\right) \times 100\% \quad (6)$$

2 多孔结构样件的制备

实验材料为 Ti6Al4V 合金粉末,平均粒径为 40 μm 。表 1 为 Ti6Al4V 合金粉末的化学成分。可以看出, Ti6Al4V 合金粉末的杂质元素含量较低。

表 1 Ti6Al4V 合金粉末化学成分 ($w/\%$)

Table 1 Chemical composition of Ti6Al4V alloy powder

Al	V	O	N	C	H	Fe	Ti
5.90	3.91	0.12	0.05	0.05	0.012	0.03	Bal.

采用 EOS M290 型 SLM 金属 3D 打印机制备多孔结构件,成形工艺参数见表 2。图 2 为 SLM 工艺原理示意图。其成形过程分为 3 个步骤:首先,利用水平刮板,根据切片厚度把金属粉末均匀预铺在基板

表 2 SLM 成形工艺参数

Table 2 Parameters of SLM forming process

Laser power /W	Scan speed / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Hatch spacing /mm	Layer thickness / μm
130	1200	0.05	30

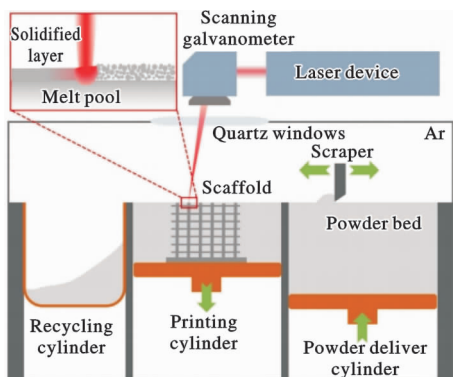


图 2 SLM 工艺原理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of SLM technology principle

上;然后,控制高能量激光束,依据切片数据信息和规划路径扫描,熔化后的金属粉末形成熔池,实现凝固成形;最后,按照点到线,线到面,面到体的三维空间顺序逐步叠加形成三维零件。成形过程在密闭的工作仓内进行,仓内充满氩气,以防止金属粉末氧化。设计并制备不同不规则度和不同孔隙率的多孔结构样件。采用线切割机将多孔结构样件与基板分离,然后将样件放入超声波清洗机中除去表面切削液和残留粉末,清洗完成后再烘干水分^[5]。受制造工艺精度的影响,设计模型和样件在形状尺寸上存在轻微差异,但多孔结构特性主要由设计特征决定,尺寸误差不会对多孔结构的性能产生较大影响。

对 SLM 成形多孔结构样件进行 880 $^{\circ}\text{C}/30 \text{ min}/\text{FC}$ 退火处理。采用 JSM-6480 型扫描电子显微镜观察多孔结构样件热处理前后的显微组织。采用 CMT5105 电子万能试验机对多孔结构样件进行准静态压缩试验,压缩速率为 1 mm/min 。

3 多孔结构样件的力学性能分析

3.1 力学性能与不规则度的关系

令两球心点间距 $a_i = 2 \text{ mm}$, 孔径系数 $K = 0.8$, 改变概率球半径 R_i , 设计出正则度分别为 0.33、0.43、0.53 的多孔结构模型。模型尺寸为 16 $\text{mm} \times 16 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$, 设计参数如表 3 所示。图 3 为 SLM 成形的不规则多孔结构样件。

表 3 不同不规则度的多孔结构样件特征参数

Table 3 Characteristic parameters of porous structure samples with different irregularities

No.	K	R_i/mm	$\Phi_{\text{calculate}}/\%$	$\Phi_{\text{actual}}/\%$	μ
1 [#]	0.8	0.65	89.77	87.08	0.33
2 [#]	0.8	0.85	88.99	84.54	0.43
3 [#]	0.8	1.05	88.98	85.87	0.53

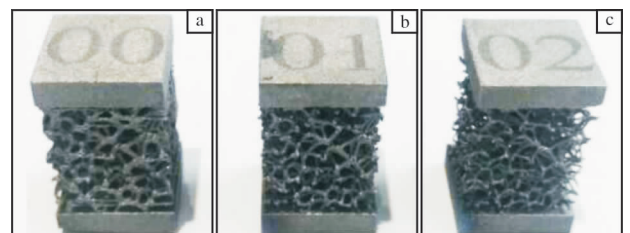


图 3 不同不规则度的多孔结构样件

Fig. 3 Porous structure samples with different irregularities;

(a) $\mu = 0.33$; (b) $\mu = 0.43$; (c) $\mu = 0.53$;

图4为不规则多孔结构样件的应力-应变曲线,表4为不规则多孔结构样件的力学性能。压缩弹性模量(E_c)和抗压强度(R_{mc})是不规则多孔结构的重要参数,其中,压缩弹性模量反应的是金属植入物的刚度属性,抗压强度反映的是金属植入物的承载能力。从图4和表4可以看出,随着不规则度的增加,压缩弹性模量不断减小。多孔结构样件的力学特性可以从两个方面考虑,即自身结构和SLM加工过程的特殊性。在结构方面,由于多孔结构的不规则度由小增大,多孔结构也由均匀规则的立方体逐渐变成不均匀不规则的多面体,单元内部结构产生不正常变化,单元发生变化较大的部位出现明显的应力集中现象;在SLM处理过程中,将不可避免地出现误差,如成形样件内部出现孔隙,内部误差对其力学性能尤其是抗压强度有显著影响^[6]。因此,当多孔结构不规则度增大时,样件压缩弹性模量和抗压强度降低。

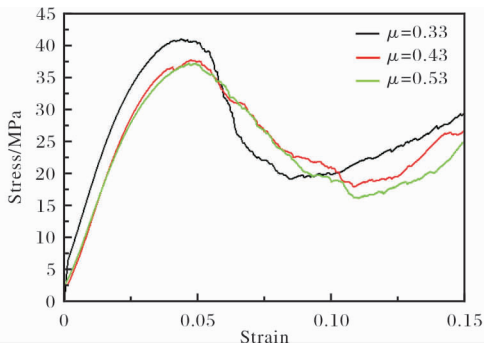


图4 不同不规则度多孔结构样件的应力-应变曲线
Fig.4 Stress-strain curves of porous structure samples with different irregularities

表4 不同不规则度多孔结构样件的力学性能

Table 4 Mechanical properties of porous structure samples with different irregularities

No.	μ	E_c /GPa	R_{mc} /MPa
1 [#]	0.33	1.091	39.8
2 [#]	0.43	0.865	37.5
3 [#]	0.53	0.841	36.9

3.2 力学性能与孔隙率的关系

令两球心点间距 $a_i = 2 \text{ mm}$, 概率球半径 $R_i = 0.85$, 不规则度 $\mu = 0.43$, 设计出孔隙率分别为 75.2%、85.0%、94.3% 的多孔结构模型。模型三维尺寸为 $16 \text{ mm} \times 16 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$, 设计参数如表5所示。图5为制备的不同孔隙率多孔结构样件。

表5 不同孔隙率的多孔结构样件特征参数

Table 5 Characteristic parameters of porous structure samples with different porosities

No.	K	R_i /mm	$\Phi_{\text{calculate}}/\%$	$\Phi_{\text{actual}}/\%$	μ
4 [#]	0.7	0.85	75.2%	72.79%	0.43
5 [#]	0.8	0.85	85.0%	83.79%	0.43
6 [#]	0.9	0.85	94.3%	93.53%	0.43

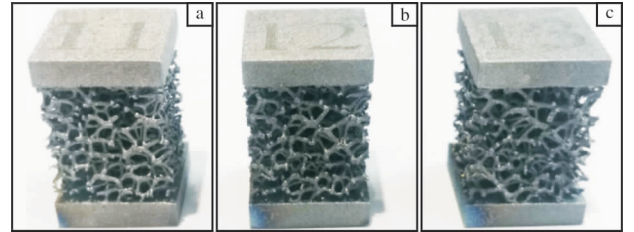


图5 不同孔隙率的多孔结构样件

Fig.5 Porous structure samples with different porosities:
(a) $\Phi_{\text{calculate}} = 75.2\%$; (b) $\Phi_{\text{calculate}} = 85.0\%$;
(c) $\Phi_{\text{calculate}} = 94.3\%$

图6为不同孔隙率多孔结构样件的应力-应变曲线。表6为不同孔隙率多孔结构样件的力学性能。随着孔隙率的减小,多孔结构的压缩弹性模量和抗压强度均呈现明显上升趋势^[7]。在进行准静态压缩时,当多孔结构的孔隙率变小时,孔棱直径变大,孔

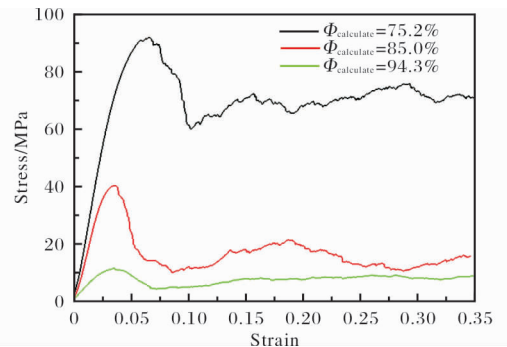


图6 不同孔隙率多孔结构样件的应力-应变曲线
Fig.6 Stress-strain curves of porous structure samples with different porosities

表6 不同孔隙率多孔结构样件的力学性能

Table 6 Mechanical properties of porous structure samples with different porosities

No.	$\Phi_{\text{calculate}}$	E_c /GPa	R_{mc} /MPa
4 [#]	75.2%	1.79	91.89
5 [#]	85.0%	1.08	40.32
6 [#]	94.3%	0.311	11.70

棱所能承受的弯曲和拉伸强度变大,即压缩弹性模量和抗压强度变大;反之,当多孔结构的孔隙率变大时,孔棱直径变小,孔棱所能承受的弯曲和拉伸强度变小,即压缩弹性模量和抗压强度变小。

4 热处理对多孔结构样件性能的影响

采用 SLM 技术制备钛合金多孔结构样件时,由于激光铺粉在冷粉床上,无预热成形温差比较大,导致多孔结构成形区域容易开裂,内部具有很大的内应力,而多孔结构一般无法通过机械处理来改变显微组织。因此,为了去除样品内应力,同时保证产品的韧性、可塑性、抗拉强度等物理性能符合标准,以及氢、氮、氧、金属元素的含量不超标,在成形后进行适当的热处理尤为重要。热处理后成形件组织具有更好的均匀性和一致性。中国科学院金属研究所蔡雨升等人^[8]研究发现,退火温度升高,SLM 成形 TC4 钛合金的强度降低,塑性升高。

表 7 为不同不规则度多孔结构样件热处理后的力学性能。表 8 为不同孔隙率多孔结构样件热处理后的力学性能。对比表 4 与表 7、表 6 与表 8,可以看出热处理后压缩弹性模量变化不大,但压缩强度降低。

表 7 不同不规则度多孔结构样件热处理后力学性能

Table 7 Mechanical properties of porous structure samples with different irregularities after heat treatment

No.	μ	E_c /GPa	R_{mc} /MPa
1 [#]	0.33	0.980	38.2
2 [#]	0.43	0.817	35.9
3 [#]	0.53	0.854	34.8

表 8 不同孔隙率多孔结构样件热处理后力学性能

Table 8 Mechanical properties of porous structure samples with different porosities after heat treatment

No.	$\Phi_{\text{calculate}}$	E_c /GPa	R_{mc} /MPa
4 [#]	75.2%	1.64	83.16
5 [#]	85.0%	0.876	31.82
6 [#]	94.3%	0.324	8.47

为了分析多孔结构样件热处理后压缩强度降低的原因,对其进行了组织观察,如图 7 所示。从图 7 可以看出,热处理前多孔结构样件组织中含有大量针状马氏体 α' 相(图 7a),而 880 °C 退火后 α' 相分解为 α 相(图 7b)。 α' 相为过饱和固溶体,其硬度高于

α 相,同时 β 相含量也逐渐升高,因此在宏观上表现为抗压强度下降。

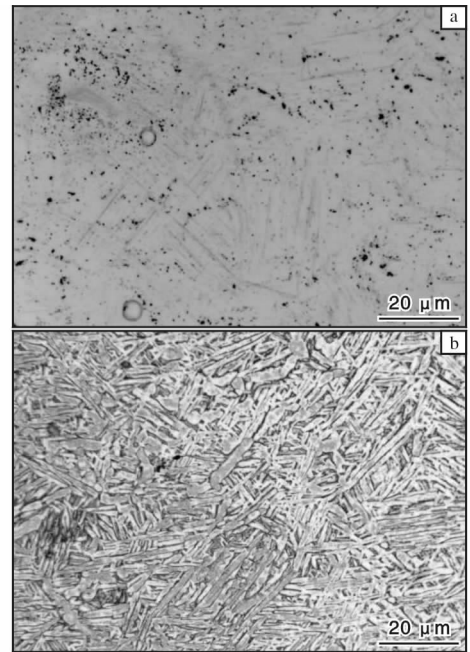


图 7 热处理前后多孔结构样件的显微组织

Fig. 7 Microstructures of porous structure samples before and after heat treatment: (a) before; (b) after

图 8 为不同不规则度多孔结构样件热处理后的应力-应变曲线。图 9 为不同孔隙率多孔结构样件热处理后的应力-应变曲线。从图 8、图 9 可以看出,应力峰值过后,曲线的下滑速度慢。这是因为热处理前 α' 相的晶粒尺寸小,位错容易堆积在晶界处,滑移困难,因而延展性差;热处理后, α' 相分解为 α 相, α 相逐渐粗化成板条状,晶粒变大,位错滑移更加容易^[9,10],因此热处理后多孔结构样件的延展性也变好。

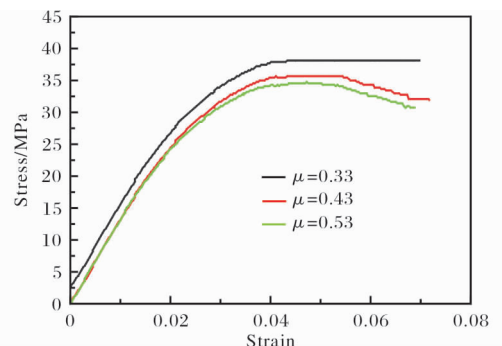


图 8 不同不规则度多孔结构样件热处理后的应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of porous structure samples with different irregularities after heat treatment

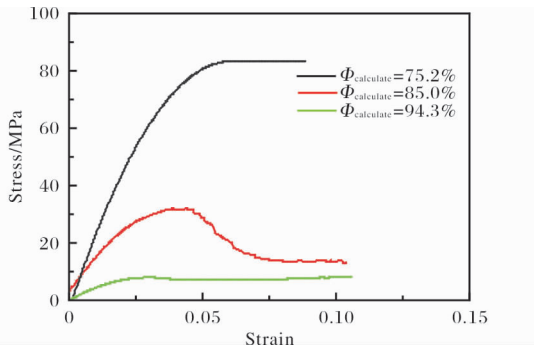


图9 不同孔隙率多孔结构样件热处理后的应力-应变曲线
Fig.9 Stress-strain curves of porous structure samples with different porosities after heat treatment

4 结 论

(1) 采用 SLM 制备出不规则多孔结构样件，在不规则度增大时，样件的压缩弹性模量降低，抗压强度降低。

(2) 在准静态压缩过程中，当多孔结构样件的孔隙率变小时，孔棱直径则变大，孔棱所能承受的弯曲和拉伸强度变大，即压缩弹性模量和抗压强度变大。

(3) 经过 880 °C/30 min/FC 热处理后，多孔结构样件的压缩弹性模量无明显变化，抗压强度下降，延展性变好。

参考文献 References

[1] Alvarez K, Nakajima H. Metallic scaffolds for bone regeneration[J]. *Materials*, 2009, 2(3): 790 – 832.
[2] Chen S, Tao F H, Jia C Z, et al. Status and progress of

selective laser melting forming technology[C]//Zhang G D. 3rd International Conference on Machinery, Materials and Information Technology Applications (ICMMITA 2015). Paris: Atlantis Press, 2015: 1295 – 1298.
[3] 王冠军. 基于激光选区熔化技术可控多孔结构设计及力学性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2018.
[4] 杜岳. 应用于骨科的可控不规则多孔结构的设计与性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2020.
[5] Liang H X, Yang Y W. Trabecular-like Ti6Al4V scaffolds for orthopedic: fabrication by selective laser melting and in vitro biocompatibility [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(7): 1284 – 1297.
[6] Mertens A, Reginster S, Paydas H. Mechanical properties of alloy Ti6Al4V and of stainless steel 316L processed by selective laser melting: influence of out-of-equilibrium microstructures[J]. *Powder Metallurgy*, 2014, 57(3): 184 – 189.
[7] Li Y J, Li X P, Zhang L C, et al. Processing and properties of topologically optimised biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn scaffolds manufactured by selective laser melting[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 642(26): 268 – 278.
[8] 蔡雨升, 吉海宾, 雷家峰, 等. 热处理对激光选区熔化 TC4 钛合金显微组织和力学性能的影响[J]. *钛工业进展*, 2020, 37(1): 9 – 16.
[9] Sundar R S, Deevi S C. Effect of heat-treatment on the room temperature ductility of an ordered intermetallic Fe-Co-V alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 369(1/2): 164 – 169.
[10] Trevisan F, Calignano F, Aversa A, et al. Additive manufacturing of titanium alloys in the biomedical field: processes, properties and applications[J]. *Journal of Applied Biomaterials and Fundamental Materials*, 2018, 16(2): 57 – 67.

2021 年 1—6 月中国锆产品进出口统计

项 目	进口数量/kg	进口金额/美元	出口数量/kg	出口金额/美元
锆矿砂及其精矿	642 080 658	495 856 286	10 245 867	18 803 557
锆的氯化物及氢氧基氯化物	2 004	177 737	25 366 946	83 383 409
碳酸锆	1 000	1 505	11 706 819	5 699 9377
未锻轧锆及粉末	98 314	1 016 544	52 226	2 331 612
锻轧锆及锆制品	95 592	9 723 260	12 383	2 196 843

(来源: 海关信息网)