

文章编号:1004-7220(2017)03-0256-05

3D 打印多孔钛支架微观孔隙结构和力学性能

冯辰栋, 夏宇, 李祥, 王成焘

(上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200240)

摘要: 目的 研究3D打印技术制造的钻石分子结构多孔钛支架的微观孔隙结构和力学性能,指导3D打印多孔钛骨科植入物的开发。**方法** 采用选择性激光熔化(selective laser melting, SLM)和电子束熔化(electron beam melting, EBM)两种金属3D打印制造工艺,制造钻石分子结构多孔Ti6Al4V支架。使用光学显微镜和扫描电镜观察其微观孔隙结构,并使用万能材料试验机对这些支架进行压缩测试。**结果** 两种3D打印制造工艺都会存在加工误差,并且在表面存在半熔融金属颗粒。SLM工艺相对误差为20.9%~35.8%。EBM工艺相对误差为-9.1%~46.8%,且制造不出杆件宽度为0.2 mm的支架。SLM工艺制造的支架抗压强度为99.7~192.6 MPa,弹性模量为2.43~4.23 GPa。EBM工艺制造的支架抗压强度为39.5~96.9 MPa,弹性模量为1.44~2.83 GPa。**结论** SLM工艺比EBM工艺制造精度高。支架的孔隙率是影响其抗压强度和弹性模量的主要因素,相同工艺的情况下,孔隙率越大,抗压强度越小,弹性模量也越小;相近孔隙率的情况下,SLM工艺比EBM工艺强度高,弹性模量也高。

关键词: 3D打印; 选择性激光熔化; 电子束熔化; 多孔钛支架

中图分类号: R 318.01 文献标志码: A

DOI: 10.16156/j.1004-7220.2017.03.008

Micro-pore structure and mechanical properties of porous titanium scaffold using 3D print technology

FENG Chen-dong, XIA Yu, LI Xiang, WANG Cheng-tao (School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Objective To study the micro-pore architecture and mechanical properties of porous titanium scaffolds with diamond molecule structure produced by 3D print technology, so as to guide the development of 3D-printed porous titanium orthopedic implants. **Methods** Selective laser melting (SLM) and electron beam melting (EBM) were used to fabricate porous Ti6Al4V scaffolds with diamond molecule structure. The micro-pore architectures of those scaffolds were observed using optical microscope and scanning electron microscope (SEM), and universal material testing machine was used to conduct compressive test on the scaffolds. **Results** Both SLM and EBM techniques had machining error and half-melted metal particles were found on the strut surface. The relative error of strut size produced by SLM and EMB was 20.9%-35.8% and -9.1%-46.8%, respectively. The scaffold with strut width of 0.2 mm could not be produced by EBM. The compressive strength and elastic modulus of the scaffold fabricated by SLM was 99.7-192.6 MPa and 2.43-4.23 GPa, respectively. The compressive strength and elastic modulus of the scaffold fabricated by EBM was 39.5-96.9 MPa and 1.44-2.83 GPa, respectively. **Conclusions** The manufacturing precision of SLM is higher than that of EBM. Porosity is the main factor that affects the compressive strength and elastic modulus of the scaffolds. In the same process, with the increase of porosity, both the compressive strength and elastic modulus decrease. When the porosities are similar, the scaffolds fabricated by SLM possess higher compressive strength and elastic modulus than those by EBM.

Key words: 3D printing; Selective laser melting (SLM); Electron beam melting (EBM); Porous Ti scaffold

在目前使用的医用金属材料中,钛合金具有优良的生物相容性和力学性能,在医学上被广泛地用于骨外科和牙科的植入物材料。但是钛合金的弹性模量和人体骨组织的弹性模量不匹配,会产生应力遮挡,导致人体骨组织的萎缩,造成植入失败。将钛合金制造成多孔结构,可以使得多孔钛合金的弹性模量更为接近人体骨骼,而且多孔钛合金的多孔结构有利于人体组织的长入,使得植入物的固定更加可靠^[1-4]。因此,制造具有合适孔隙结构和力学性能的多孔钛合金支架非常重要。传统的多孔钛制造方法主要有粉末冶金法、等离子喷涂、自蔓延高温合成技术、浆料发泡法等,但是这些方法制造的多孔钛孔隙率不高,孔的连通性差,而且多孔结构的孔洞大小、孔洞形状等都不可控^[5-6]。

金属3D打印技术是一种先进的增材制造方法。先进行CAD建模,然后通过计算机将CAD模型分层,获得模型每一层的截面信息,接着按照截面轮廓将金属粉末一层层地由激光烧结等方法制造出三维实体模型。通过这种技术可以对多孔钛进行结构参数方面的控制,改变孔隙率、孔洞大小和连通性等,进而可以控制多孔钛合金支架的强度和弹性模量等力学性能^[7-9]。

本文设计不同规格的钻石分子结构多孔钛支架,再使用选择性激光熔化(selective laser melting, SLM)和电子束熔化(electron beam melting, EBM)设备制造多孔钛支架;利用光学显微镜以及扫描电镜观察支架的微观孔隙结构,并通过万能材料试验机测试多孔钛的抗压强度和弹性模量。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

支架模型使用UG 10.0进行建模。支架模型制造使用的钛合金粉末为Ti6Al4V,分别采用SLM和EBM两种工艺,其中SLM工艺使用M2(Concept Laser公司,德国),其粉末颗粒直径为15~45 μm;EBM工艺使用A1(Arcam公司,瑞典),其粉末颗粒直径为45~100 μm。利用VHX-500F显微镜(Keyence公司,日本)和Ultra Plus场发射扫描电子显微镜(Zeiss公司,德国)观测支架微观孔隙结构。利用MTS-810万能材料试验机(MTS公司,美国)进行支架压缩力学性能的测试,设置实验过程的进给量为

0.5 mm/min,采样频率为20 Hz。

1.2 多孔钛支架建模

多孔钛支架测试样件的建模过程如图1所示。先设计多孔钛支架钻石分子结构单元,3个尺寸参数分别为杆件宽度W、长度L、高度Z。将若干个单元按照钻石分子的结构相互连接,并用1个圆柱和这些单元进行布尔运算求交,最后就能得到1个由若干钻石分子结构小单元构成的多孔钛支架测试样件——直径10 mm、高12 mm的圆柱体。

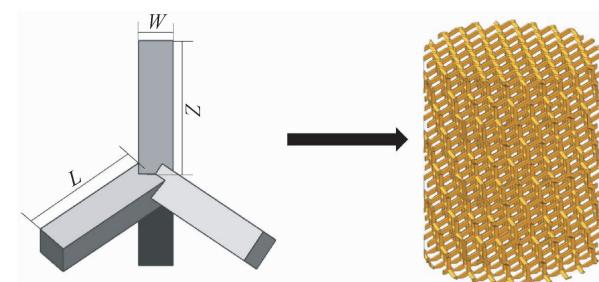


图1 由钻石分子结构单元组成的多孔钛支架模型

Fig. 1 Model of the porous titanium alloy scaffold composed of units with diamond molecule structure

改变参数W、L、Z,设计一系列不同尺寸的支架。设计的尺寸如表1所示,其中W、L、Z参数的大小直接决定了孔隙率的大小。

表1 需要制造的多孔钛支架规格

Tab. 1 Sizes of the porous titanium alloy scaffolds

试件名称	W/mm	L/mm	Z/mm	设计孔隙率/%
1	0.2	0.5	0.4	80.3
2	0.4	0.8	0.8	73.3
3	0.4	0.9	0.6	74.4
4	0.4	1.0	1.0	81.5
5	0.6	1.2	1.2	73.4
6	0.6	1.2	0.8	68.8
7	0.8	1.6	1.6	74.4

由于圆柱边界的截取不确定,故设计孔隙率与杆件尺寸没有定量的关系,设计孔隙率由软件计算模型体积得到,其计算公式为:

$$P_{\text{设计}} = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:P_{设计}为支架设计孔隙率;V₁为圆柱模型体积;V₂为软件计算的支架体积。

支架实际的孔隙率与设计孔隙率不等,故通过质量比的方式来计算实测孔隙率:

$$P_{\text{实测}} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $P_{\text{实测}}$ 为支架实测孔隙率; W_1 为与支架相同体积钛合金实体的质量; W_2 为支架质量。

1.3 SLM 与 EBM 工艺

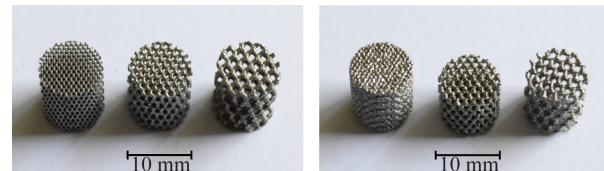
SLM 和 EBM 是两种金属 3D 打印技术。EBM 的制造过程如下:首先将 CAD 软件所设计的数字文件以 STL 文件格式保存,将该文件经过分层切片处理,得到每一层的截面信息,之后输入 EBM 系统。在 EBM 设备的工作舱中预先通过送粉机构和铺粉机构平铺一层 Ti6Al4V 粉末的薄层,设备中的高能电子束经偏转聚焦后在焦点处产生的高密度能量,使被扫描到的金属粉末在局部微小区域产生高温,导致金属微粒熔融,电子束连续扫描使一个个微小的金属熔池相互融合并凝固,连接形成所需的截面。当一个切片层处理完成后,承载支架的活塞下降一个切片层高度的距离,重复送粉、铺粉、熔融粉末这一过程,且第 2 层的粉末熔化与前一个金属层互相熔接成一体。做好模型的所有层之后,取出制备好的模型,去除残留在孔隙中的粉体。

SLM 的原理和 EBM 相近,也是将零件的三维数字模型倒入设备中,利用分层切片技术逐层熔化金属粉末,最后制造出零件实物模型。它与 EBM 的不同之处在于,其能量源为激光束,而 EBM 能量源为电子束。此外,SLM 工艺采用快速熔化金属粉末并快速冷却凝固的技术,得到非平衡态过饱和固溶体及均匀细小的金相组织,机械性能与锻造相当,而 EBM 工艺则在高温制造结束后将试件慢慢冷却^[10-15]。

2 实验结果与讨论

2.1 多孔钛支架微观孔隙观察

图 2 所示为通过两种金属 3D 打印工艺制造出钻石分子结构多孔钛支架试件,其中图 2(a)所示为 SLM 制造的杆件宽度分别为 0.2、0.4、0.6 mm 的试件,图 2(b)所示为 EBM 制造的杆件宽度分别为 0.2、0.4、0.6 mm 的试件。由图 2(b)可见,EBM 制造不出杆件宽度 0.2 mm 的小孔结构,几乎没有形成孔洞。



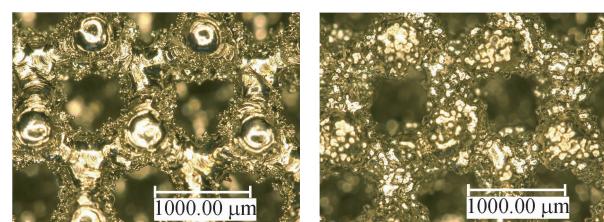
(a) SLM 制造 (b) EBM 制造

图 2 3D 打印钻石分子结构多孔钛支架

Fig. 2 3D-manufactured porous titanium alloy scaffold with diamond molecule structure (a) Manufactured by SLM, (b) Manufactured by EBM

使用光学显微镜观察试件 2 顶面,得到多孔钛支架光学显微镜下的照片(见图 3)。同样通过扫描电镜观察试件 2 顶面,得到多孔钛支架扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)照片(见图 4)。由图 3、4 可见,两种工艺制造的单元杆件轮廓都凹凸不平,这是工本身存在的缺陷。此外,两个试件的杆件表面都吸附着一颗颗小金属颗粒,这是由于制造过程中残留的半熔融金属颗粒造成的,这种粗糙的内表面使得人体组织细胞能够在上面更好地生长。

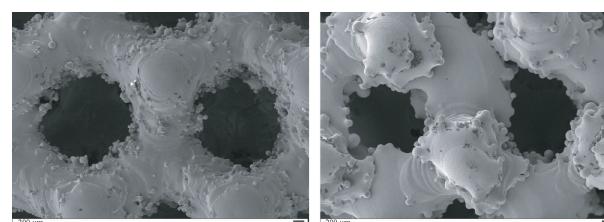
在光学显微镜下对多孔钛支架的杆件宽度 W 进行测量,结果见表 2。SLM 工艺制造的杆件均比



(a) SLM 制造 (b) EBM 制造

图 3 3D 打印钻石分子结构多孔钛支架显微镜下照片

Fig. 3 Picture of porous titanium alloy scaffold with diamond molecule structure under optical microscope (a) Manufactured by SLM, (b) Manufactured by EBM



(a) SLM 制造 (b) EBM 制造

图 4 3D 打印钻石分子结构多孔钛支架 SEM 照片($\times 50$ 倍)

Fig. 4 Picture of porous titanium alloy scaffold with diamond molecule structure under scanning electron microscope

(a) Manufactured by SLM, (b) Manufactured by EBM

设计值粗一些,这是因为 SLM 工艺存在加工误差,相对误差为 20.9% ~ 35.8%。而对于 EBM 制造的 $W = 0.2、0.4\text{ mm}$ 的支架,在制造前进行略微放大,以便于探头的扫描和粉末的融化;但结果表明, $W = 0.2\text{ mm}$ 的支架仍然没有制造出来, $W = 0.4\text{ mm}$ 的支架比设计值粗一些,相对误差为 46.8%。EBM 制造的 $W = 0.6、0.8\text{ mm}$ 的支架, W 要比设计值细一些,相对误差分别为 -2.7% 和 -9.1%。

表 2 多孔钛支架杆件宽度尺寸测量

Tab. 2 Measurement of pole width for porous titanium alloy scaffolds

设计值/ mm	SLM 工艺 测量值/ μm	相对误 差/%	EBM 工艺 测量值/ μm	相对误 差/%
0.2	255 ± 12	27.5	—	—
0.4	543 ± 40	35.8	587 ± 33	46.8
0.6	746 ± 54	24.3	584 ± 56	-2.7
0.8	967 ± 39	20.9	727 ± 57	-9.1

总体来说,SLM 工艺制造出来的杆件轮廓清晰,形成的孔洞更规则一些,而 EBM 工艺的杆件轮廓凹凸比较大,制造不出 $W = 0.2\text{ mm}$ 的小孔结构。此外,SLM 工艺的误差相对 EBM 工艺来说稳定一些,在实际的制造中可以改变加工参数使得误差进一步减小,而 EBM 工艺的误差不稳定,制造出来的杆件较设计值有粗有细,可见 SLM 工艺比 EBM 工艺精度高。

2.2 压缩试验数据处理

压缩试验机上得到的数据包括压力和位移两个

参数,用位移与支架高度的比值得到应变,用压力与支架横截面积的比值得到应力,绘制出支架的应力-应变曲线。图 5 所示为两种工艺制造的试件 2 的应力-应变曲线。取曲线的最高点得到抗压强度,拟合曲线的线性阶段的斜率得到弹性模量。对比可以发现,两种工艺制造同一种多孔钛支架,SLM 的抗压强度高于 EBM。SLM 工艺制造的支架在超过抗压强度后会出现强度的骤降,而 EBM 制造的则相对平稳地减小,这是由于 SLM 没有 EBM 过程中的高温处理,采用的是快速冷却,试件的残留应力比较大,当压力达到一定程度时会迅速断裂。

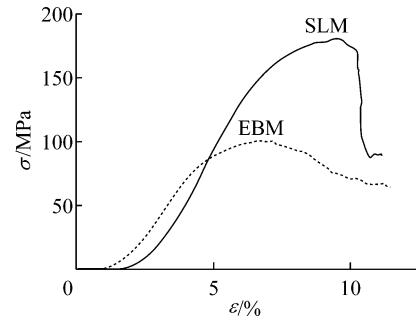


图 5 试件 2 应力-应变曲线

Fig. 5 The stress-strain curve of scaffold 2

所有尺寸的多孔钛支架压力测试的结果和实测孔隙率计算结果如表 3 所示。其中,由于 EBM 工艺加工不出 $W = 0.2\text{ mm}$ 的试件并且在 $W = 0.6、0.8\text{ mm}$ 时出现杆件粗细测量值小于设计值的情况,故试件 1 的实测孔隙率远小于设计孔隙率,试件 6 和 7 的实测孔隙率大于设计孔隙率。

表 3 SLM、EMB 工艺制造多孔钛孔隙率和力学性能结果对比

Tab. 3 Comparison of porosity and mechanical properties between porous titanium alloy scaffolds manufactured by SLM and EMB

试件	SLM 工艺				EMB 工艺			
	设计孔 隙率/%	实测孔 隙率/%	抗压强 度/MPa	弹性模 量/GPa	设计孔 隙率/%	实测孔 隙率/%	抗压强 度/MPa	弹性模 量/GPa
1	80.3	63.3 ± 1.0	158.1 ± 6.0	2.90 ± 0.53	80.3	37.3 ± 0.9	—	—
2	73.3	67.9 ± 0.4	180.0 ± 0.5	4.23 ± 0.37	73.3	64.9 ± 5.3	96.9 ± 3.5	2.83 ± 0.07
3	74.4	67.5 ± 0.9	161.6 ± 7.5	3.12 ± 0.49	74.4	70.7 ± 0.2	84.3 ± 13.0	2.21 ± 0.16
4	81.5	76.4 ± 0.1	99.7 ± 7.0	2.43 ± 0.52	81.5	78.3 ± 0.1	39.5 ± 3.5	1.44 ± 0.10
5	73.4	69.9 ± 0.2	157.3 ± 2.8	4.22 ± 0.72	73.4	68.3 ± 0.4	55.3 ± 7.2	1.77 ± 0.31
6	68.8	65.8 ± 1.1	192.6 ± 9.5	3.32 ± 0.15	68.8	77.7 ± 2.9	57.2 ± 1.4	2.01 ± 0.03
7	74.4	72.8 ± 1.2	130.5 ± 0.4	2.50 ± 0.06	74.4	83.8 ± 0.2	66.5 ± 16.5	2.46 ± 0.49

2.3 实测孔隙率与杆件尺寸的关系

随着 W 的增大, 实测孔隙率与设计孔隙率越接近。且在相同 W 的情况下, 设计孔隙率越大, 实测孔隙率与设计孔隙率越接近(见表 3)。可以理解为, 一方面随着杆件参数 W, L, Z 越大, 杆件本身的加工尺寸误差影响就越小, 对孔隙率的影响就越小; 另一方面, 杆件尺寸越大, 单个钻石分子结构单元的体积就越大, 整个支架的体积就越集中, 表面积减小, 则杆件表面半熔融金属颗粒减少, 其对于孔隙率的影响也就减小。

2.4 强度和孔隙率、工艺的关系

由表 2、3 对比可知, 在工艺相同、多孔杆件宽度 W 相同的情况下, 孔隙率越高, 支架的强度越低。对比 SLM 制造的试件 2、5 和 7 可以看出, 即便在 W 不同的情况下, 孔隙率依然是影响强度的主要因素, 孔隙率越大, 强度越小。相同尺寸、相近孔隙率的条件下, SLM 工艺制造的支架要比 EBM 工艺制造的强度高(见表 3)。

3 结语

以 SLM 工艺和 EBM 工艺制造钻石分子结构的多孔钛合金支架, 其孔隙率是影响抗压强度和弹性模量的主要因素。相同工艺的情况下, 孔隙率越大, 抗压强度越小, 弹性模量也越小。相近孔隙率的情况下, SLM 工艺比 EBM 工艺强度高, 弹性模量也高。调整钻石分子结构的 3 个参数 W, L, Z , 可以改变支架的设计孔隙率, 由于加工误差的存在, 导致支架的实测孔隙率一般情况下会小于设计孔隙率, 加工误差的影响随着 W, L, Z 参数的增大而减小。SLM 工艺比 EBM 工艺制造精度高。两种工艺都会存在加工误差, 并且在表面存在半熔融金属颗粒, 但是 SLM 制造的单元杆件轮廓比 EBM 制造的更整齐, 形成的孔隙结构与设计特征更接近。

参考文献:

- [1] 朱康平, 祝建雯, 曲恒磊. 国外生物医用钛合金的发展现状 [J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(11): 2058-2063.
- [2] SHIM IK, CHUNG HJ, MI RJ, et al. Biofunctional porous

- anodized titanium implants for enhanced bone regeneration [J]. J. Biomed Mater Res A, 2014, 102(10): 3639-3648.
- [3] 张保华, 张小农. 纳米结构钛的生物力学性能研究 [J]. 医用生物力学, 2007, 22(3): 282-286.
- ZHANG BH, ZHANG XN. Study on biomechanical properties of nanostructured titanium [J]. J Med Biomech, 2007, 22(3): 282-286.
- [4] ARABNEJAD S, JOHNSTON RB, PURA JA, et al. High-strength porous biomaterials for bone replacement: A strategy to assess the interplay between cell morphology, mechanical properties, bone ingrowth and manufacturing constraints [J]. Acta Biomater, 2016, 30(8): 345-356.
- [5] 周晓璐, 李伟, 张帅, 等. 生物医用多孔钛及钛合金制备技术的研究现状 [J]. 材料研究与应用, 2015, 9(1): 6-10.
- [6] YANG HL, XU H, WU YK, et al. Methods of porous biomedical material fabrication [J]. Adv Mater Res, 2013, 750-752: 1468-1471.
- [7] CELIKER T. Rapid metal tooling [J]. Rapid Prototyping J, 1995, 1(3): 32-42.
- [8] 李祥, 王成焘. 快速成形技术制造组织工程支架研究进展 [J]. 生物工程学报, 2008, 24(8): 1321-1326.
- [9] WEI S, STARLY B, DARLING A, et al. Computer-aided tissue engineering: Application to biomimetic modelling and design of tissue scaffolds [J]. Biotechnol Appl Biochem, 2013, 39(1): 49-58.
- [10] 王燎, 戴魁戎. 骨科个体化治疗与 3D 打印技术 [J]. 医用生物力学, 2014, 29(3): 193-198.
- WANG L, DAI KR. Individualized treatment of orthopaedics and 3D printing technology [J]. J Med Biomech, 2014, 29(3): 193-198.
- [11] SING SL, JIA A, YEONG WY, et al. Laser and electron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: A review on processes, materials and designs [J]. J Orthop Res, 2015, 34(3): 369-385.
- [12] 李祥, 王成焘, 张文光, 等. 多孔 Ti6Al4V 植入体电子束制备及其力学性能 [J]. 上海交通大学学报, 2009, 43(12): 1946-1949.
- [13] MURR LE, GAYTAN SM. 10. 06-Electron Beam Melting [J]. Compr Mater Process, 2014, 117(86): 135-161.
- [14] 张晓博, 党新安, 杨立军. 选择性激光熔化成形过程的球化反应研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(6): 127-132.
- [15] ATTAR H, CALIN M, ZHANG LC, et al. Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of commercially pure titanium [J]. Mater Sci Eng A, 2014, 593(2): 170-177.