

HA-Ti 生物功能梯度材料微观组织及热应力缓和特性*

储成林 尹钟大 朱景川 王世栋[†]

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 433 信箱 哈尔滨 150001)

[†](东南大学分析测试中心 南京 210018)

摘 要

本文用粉末冶金法制备了 HA-Ti 系生物 FGM, 并测定了 HA-Ti 复合体材料的弹性模量和热膨胀系数. 应用经典叠层板理论和热弹性力学理论分析了 HA-Ti 系 NFGN 双层板和 HA-Ti 系 FGM 的制备残余热应力和热应变. 结果表明, HA-Ti 系生物 FGM 呈现出宏观不均匀性与微观连续性的组织特征. HA-Ti 系复合体材料的弹性模量在 Ti-HA80 达到谷值, 并受到气孔率的影响. 其热膨胀系数随着 HA 含量和测试温度的升高而增大. 残余热应力和残余热应变强烈依赖于组成分布, FGM 由于组成梯度化减小了成分变化幅度, 其最大残余拉应力只有 HA/Ti 直接叠合体 (NFGM) 的 1/3, 具有显著缓和热应力的功能.

关 键 词 功能梯度材料, 生物材料, 热应力缓和, 羟基磷灰石, 钛

分 类 号 TB 323

1 引言

金属陶瓷系热应力缓和型功能梯度材料 (Functionally Graded Material, FGM) 的概念是针对极高热负荷使用环境而提出的^[1~3]. 生物 FGM 是 FGM 研究领域又一发展方向^[4~6]. 羟基磷灰石 (HA)-金属 FGM 可充分应用 HA 的生物活性和金属的高强韧性, 有望在生物医学领域得到广泛的应用^[7,8]. 生物 FGM 在生物体环境内服役, 因此不存在使用过程中的工作热应力. 但在制备过程中这类材料也会因热弹性和热膨胀系数的差异而产生残余热应力.

本文用粉末冶金法制备 HA-Ti 生物 FGM, 并测定了 HA-Ti 系复合体材料的弹性模量和热膨胀系数. 在已建立起的数学模型的基础上, 利用经典叠层板理论和热弹性力学理论分析 HA-Ti 直接叠层体和 HA-Ti FGM 制备残余热应力的分布并进行比较, 以考察 FGM 热应力缓和特性.

2 FGM 分析模型与热应力计算

FGM 不同组成梯度层热膨胀性能和弹性性质的差异导致 FGM 在制备过程中产生残余热应力和残余热应变. 可在已建立的数学模型的基础上, 采用弹性力学方法分析其热应力分布状态, 并与 HA/Ti 直接叠层体 (NFGM) 热应力状态比较, 以考察 FGM 热应力缓和特性, 为 FGM 逆反设计提供思路.

* 1998-10-26 收到初稿, 1998-11-30 收到修改稿 中韩国际合作研究项目 (国家科委 1995 403 号)

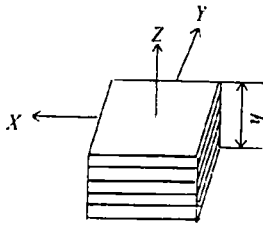


图 1 分析模型示意图

Fig. 1 Scheme of the analysis model

图 1 为 FGM 数学分析模型示意图^[1,9], 厚度为 h , 由 n 层无限大叠层板重叠而成, 为计算简便, 假设: (1) 梯度层各层为金属 A 和陶瓷 B 两相组成的均匀各相同性复合材料, (2) 无塑性变形, (3) 成分沿 Z 轴垂直板面, XOY 平面与板的中平面重合, (4) 各层物性参数不随温度变化. 高 FGM 下表面坐标为 z_0 , 依次向上以 z_1, z_2, \dots, z_i 表示各单层板之间的分界面坐标, FGM 上表面坐标为 z_n . 根据热弹性理论及经典叠层板理论, 可推得制备残余热应变和热应力分布方程为:

$$\begin{cases} \varepsilon_i^k = \varepsilon_i^0 + Z\kappa_i - \alpha_i^k \Delta T \\ \sigma_i^k = O_{ij}^k \varepsilon_i^k \quad (i, j = 1, 2, 6, \quad k = 1, 2, \dots, n) \end{cases}$$

$$\text{其中: } \begin{cases} \varepsilon_i^0 = E_{ij} N_j + F_{ij} M_j, \quad \kappa_i = F_{ij} N_j + G_{ij} M_j \\ N_i = \sum_{k=1}^n Q_{ij}^k \alpha_j^k \Delta T (z_k - z_{k-1}), \quad M_i = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n Q_{ij}^k \alpha_j^k \Delta T (z_k^2 - z_{k-1}^2) \\ E = A^{-1} + A^{-1} B (D - B A^{-1} B)^{-1} A^{-1} B \\ F = -A^{-1} B (D - B A^{-1} B)^{-1} \\ G = (D - B A^{-1} B)^{-1} \\ A_{ij} = \sum_{k=1}^n Q_{ij}^k (z_k - z_{k-1}), \quad B_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n Q_{ij}^k (z_k^2 - z_{k-1}^2), \quad D_{ij} = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^n Q_{ij}^k (z_k^3 - z_{k-1}^3) \end{cases}$$

ΔT 为室温与制备温度的差值, Q_{ij}^k 、 α_j^k 分别为第 k 层的模量 (刚度系数) 和热膨胀系数, 对各向同性材料 $Q_{11} = Q_{22} E / (1 - \nu^2)$, $Q_{12} = \nu E / (1 - \nu^2)$, $Q_{66} = 0.5 E (1 + \nu)$, 式中, E 为弹性模量, ν 为泊松比, 此外, $\alpha_1 = \alpha_2$, $\alpha_6 = 0$.

FGM 是由性质相差较大的两种组元构成, 其宏观物性值 (弹性模量、热膨胀系数、泊松比和热传导率等) 随着组成在很宽的范围内变化. 通常, 对 FGM 进行热应力分析, 首先必须按照混合法则和微观力学模型, 利用已知组元物性数据估计不同混合比材料的宏观物性值^[1]. 然而, 由于 FGM 微观组织形态的复杂和多变, 混合法则和预测模型常常不能准确表达 FGM 物性分布, 因此本文热应力分析所使用的物性参数 (如弹性模量和热膨胀系数) 通过实验测试获得, 同时给出用物性参数理论估算值获得的热应力分析结果, 并加以比较.

3 实验

原始材料钛粉的纯度 $>99.3\%$, 平均粒度为 $45\mu\text{m}$; HA 粉的 Ca/P 为 $1.67 \pm 2.0\%$, 平均粒度为 $1.2\mu\text{m}$. SEM 观察表明 HA 粉末有团聚现象. HA-Ti FGM 各梯度配方组成如表 1.

按此配方组成, 将钛和 HA 陶瓷混合粉末放入聚乙烯瓶中, 同时放入耐磨钢球混合 12h. HA/Ti FGM 试样采用台阶式组成梯度, 将不同成分配比的粉末按 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F$

的顺序放在模具中, 在 150~250MPa 压力下冷压成形, 模具内壁涂一层硬脂酸锌作为润滑剂. 随后以石墨为模具对其进行热压烧结, 保护气氛为氩气, 压力为 5~25MPa, 烧结温度为 900~1100°C, 保温 30~90min. 为防止试样与模具有烧结过程中发生化学反应以及便于出模, 在石墨模具内壁涂一层 BN 涂料. 此外在相同的条件下, 制备出 6 种 HA-Ti 复合材料 (成分见表 1), 用于测定 FGM 中各梯度层材料的弹性模量和热膨胀系数.

表 1 HA-Ti FGM 各梯度层和复合体材料的配方组成

Table 1 Components of composite materials and each layer in FGM

Layer	Ti/vol%	HA/vol%	HA/Ti composite materials
A	100	0	Ti-HA0
B	80	20	Ti-HA20
C	60	40	Ti-HA40
D	40	60	Ti-HA60
E	20	80	Ti-HA80
F	0	100	Ti-HA100

在光学显微镜下观察 FGM、各种均匀材料的显微组织. 用阿基米德法精确测量材料的密度. 在 Instron-1186 电子万能试验机上用三点弯曲法测定静态弹性模量, 试样尺寸 3mm×4mm×36mm, 跨距 30mm, 卡头的移动速度为 0.5mm/min, 每组试样 4 个. 热膨胀系数用日本理学电机 TAS100 热分析系统测定. 测试温度范围 100~900°C. 试样尺寸 5mm×5mm×20mm, 升温速度为 10°C/min.

4 结果和讨论

4.1 HA-Ti FGM 的制备与微观组织

用粉末冶金法成功的制备出 HA/Ti 系生物 FGM, 尽管 HA 的热膨胀系数 ($15 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) 比 Ti ($9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) 大很多, 但在烧结制备过程中, FGM 整体没有发生弯曲变形; FGM 各梯度层之间没有裂纹出现.

FGM 组成梯度化必然会导致宏观组织的不均匀分布以及微观组织的连续性. 这在 HA/Ti 系生物 FGM 中得到很好的体现, 如图 2. 从一侧到另一侧, FGM 组织从纯 Ti 逐渐转变为纯 HA 陶瓷, 即宏观组织的不均匀性. 而微观组织的连续性体现在在梯度层内和梯度层界面处, HA 和 Ti 相均呈连续性分布. 在 FGM 富 Ti 的梯度中 HA 颗粒均匀而弥散的分布于 Ti 基体中, 随着 HA 含量的增加, FGM 中微观组织逐渐变化为相反分布形态, 即 Ti 颗粒均匀而弥散的分布于 HA 基体中, 显然 HA 和 Ti 两组元之间呈现从基体连续相到分散相的共轭形态变化. 组元梯度化分布消除了 HA-Ti 直接叠层体 HA 层与 Ti 层之间或 Ti 合金与 HA 陶瓷涂层之间的宏观组合界面.

4.2 HA-Ti 系复合体材料的弹性模量和热膨胀系数

如上所述, 对 HA-Ti FGM 进行热应力分析, 必须首先测试 HA-Ti 系复合体材料的弹性模量和热膨胀系数. 文献所报道的纯 HA 的弹性模量在 41~121GPa 之间^[10]. 而本文测得 HA 的弹性模量为 110.89GPa, 接近于 De Wigh *et al.*^[11] 和 X Zhang *et al.*^[12] 的试验结果. 值得

一提的是金属 Ti 的弹性模量 (107.95GPa) 近似于 HA 陶瓷的, 可减少 FGM 在制备的过程中因弹性错配而导致的微裂纹. 如图 3, HA-Ti 系复合材料的弹性模量在 Ti-HA80 达到谷值, 并与相对密度具有相同的变化趋势, 这是因为气孔率对弹性模量有很重要的影响. 在小的

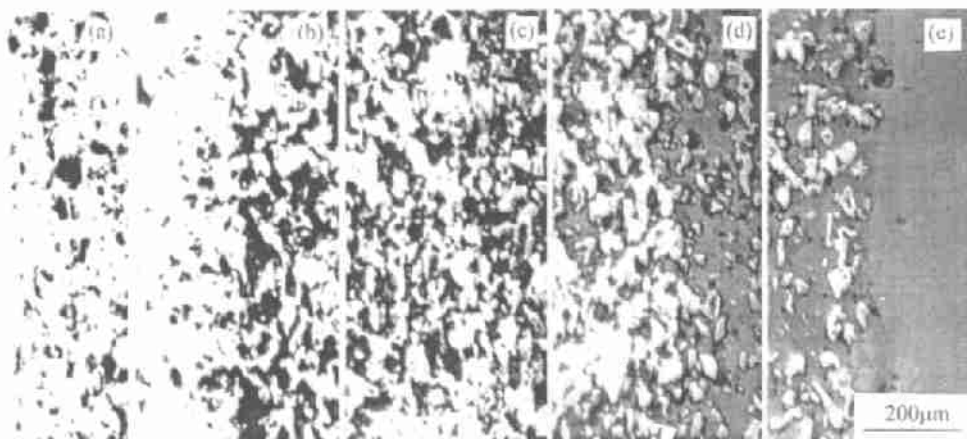


图 2 HA-Ti FGM 的微观组织

Fig. 2 Microstructure of HA-Ti FGM

(a) A/B interface; (b) B/C interface; (c) C/D interface; (d) D/E interface; (e) E/F interface

气孔率范围内, 弹性模量随气孔率增加而降低, 可用右经验式表示^[13]: $E = E_0(1-p)^m$, 式中 E_0 为无气孔时的弹性模量, p 是气孔率, m 为常数 (2~2.5). 用简单混合法则可估算 Ti-HA 复合体材料的弹性模量:

$$E_{HA-Ti} = E_{Ti}(1 - f_{HA}) + E_{HA}f_{HA}$$

其中 $E_{Ti}=107\text{GPa}$, $E_{HA}=117\text{GPa}$, f 为 HA 陶瓷体积分数. 各 Ti-HA 体复合材料弹性模量实测值比用混合法制估算的理论值小, 如表 2.

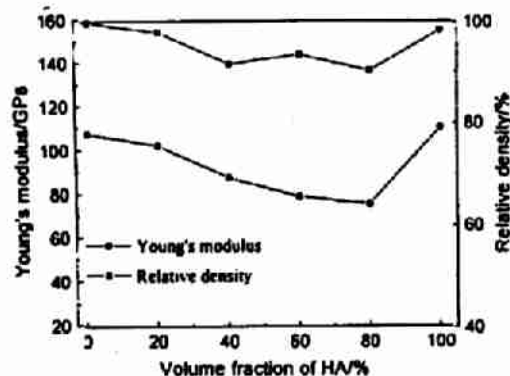


图 3 HA-Ti 系复合材料的弹性模量和相对密度
Fig. 3 Young's modulus and relative density of HA-Ti composite materials

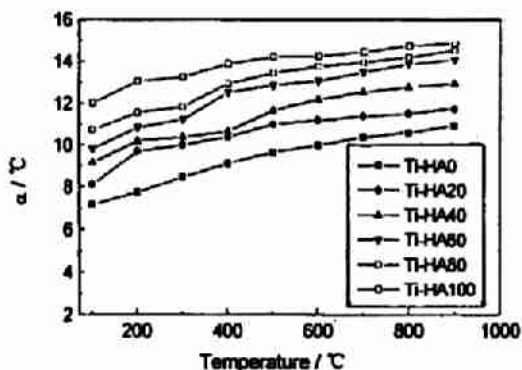


图 4 不同上复合材料的膨胀系数
Fig. 4 Thermal expansion coefficient of composite materials at different temperatures

与 ZrO_2 (210GPa) 和 Al_2O_3 (380GPa) 相比, Ti-HA 复合体材料的弹性模量要小得多. 从生物医学应用的角度看, 具有低弹性模量的生物材料正是我们所期望的^[14]. 因为人体骨的弹性模量很低, 只有 7~25MPa. 高弹性模量的种植体严重的应力集中, 这样人体骨由于受不到载荷的作用而逐渐萎缩, 种植体与骨界面结合性能也会进一步恶化.

图 4 所示热膨胀系数值为材料从室温到所示温度的平均热膨胀系数. 随着测试温度的升高, HA-Ti 复合体材料的热膨胀系数增大. 而在相同温度下, Ti-HA0 以及以 Ti 为基体的 Ti-HA20 和 Ti-HA40 复合材料的热膨胀性能取决于 Ti 相的热膨胀性能, 呈现较低的热膨胀系数; 而 Ti-HA100 以及以 HA 陶瓷为基体的 Ti-HA60 和 Ti-HA80 复合材料的热膨胀性能主要取决于 HA 陶瓷相的热膨胀性能, 所以其热膨胀系数较高. 用 Turner 式可估算不同成分配比的 HA-Ti 复合体材料的理论热膨胀系数, 其表达式为^[1]

$$\alpha_m = \sum_i \alpha_i K_i V_i / \sum_i K_i V_i$$

式中, α_m 为复合体平均热膨胀系数, α_i 、 K_i 、 V_i 则为各组元的热膨胀系数, 体积弹性模量和体积分数. 理论估算值见表 2.

表 2 HA-Ti 复合体材料的弹性模量、热膨胀系数和泊松比

Table 2 Young's elastic modulus, thermal expansion coefficient and Poisson's ratio of HA-Ti composite materials

Materials		Ti-HA0	Ti-HA20	Ti-HA40	Ti-HA60	Ti-HA80	Ti-HA100
Tested	E/GPa	107.95	102.64	87.71	79.25	75.91	110.89
	$\alpha_{20\sim 90} \times 10^{-6}/^\circ\text{C}^{-1}$	10.9	11.72	12.94	14.08	14.53	14.87
Estimated	E/GPa	107	109	111	113	115	117
	$\alpha \times 10^{-6}/^\circ\text{C}^{-1}$	9.0	10.26	11.49	12.69	13.86	15
	ν	0.34	0.328	0.316	0.304	0.292	0.28

4.3 FGM 中制备残余热应力分布及其热应力缓和特性

由于 HA-Ti 系复合体材料的弹性模量和热膨胀系数的实测值与理论值有差异, 本文分别采用实测值与理论值解析 FGM 中制备热应力分布状态, 并比较异同.

根据 FGM 分析模型可计算 HA-Ti FGM 和 HA/Ti NFGM 板制备残余热应变和残余热应力的分布, 所需各项物性参数 (包含实测值和理论估算值) 列于表 2 中, 表中复合体材料的泊松比 ν 则简单混合法则估算出. FGM 板由 6 层组成, 每层厚 1mm, 成分变化为 20vol%. NFGM 双层板由 HA/Ti 两层直接叠合, 每层厚 3mm. 制备温度为 1100°C , 所以 $\Delta T = 25 \sim 1100 = -1075^\circ\text{C}$.

HA-Ti FGM 和 HA/Ti NFGM 板制备残余热应变和残余热应力分布计算结果如图 5. 可见, 残余热应力和残余热应变强烈依赖于组成分布. 由于 HA 和 Ti 的热膨胀系数相差较大, NFGM 中制备残余热应变和热应力均较大, 并在界面处达到峰值. 界面处于 Ti 侧受到 346MPa 的压应力; HA 侧受到 331MPa 的拉应力, 因为 HA 陶瓷的力学性能差, 其抗弯强度和断裂韧性分别只有 38~150MPa 和 $0.7 \sim 1.2 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ^[6,12,14,15], 这足以使得 HA/Ti 界面处 HA 陶瓷发生开裂.

FGM 由于组成梯度化极大的减小了界面两侧梯度层之间的热膨胀性能的差异, 其制备残余热应变和热应力在界面处的变化幅度大为降低. 图 5 显示 FGM 中最大拉应力出现在 C/D 界面处的 D 侧, 也只有 116MPa, 是 HA/Ti 直接叠合体 (NFGM) 的 1/3, 而 E/F 界面处的纯 HA 陶瓷侧受到的最大拉应力只有 18.74MPa, 显然 FGM 组成梯度化具有显著缓和热应力的作用. 比较图 5 与 6, 可见由于弹性模量和热膨胀系数的实测值与理论值有差异, 制备残余热应变和热应力分布的计算结果也一些异同, 用理论值计算的结果表明, 在梯度层界面处, 一般热膨胀系数较大的梯度层受到拉应力, 而热膨胀系数较小的一侧则受到压应力, 都在界面处达峰值, 且大小几乎相等. 而实测值获得的结果较小, 在 D/E 界面两侧材料同时受到较小拉应力的作用, 这与实测值获得的结果完全不同.

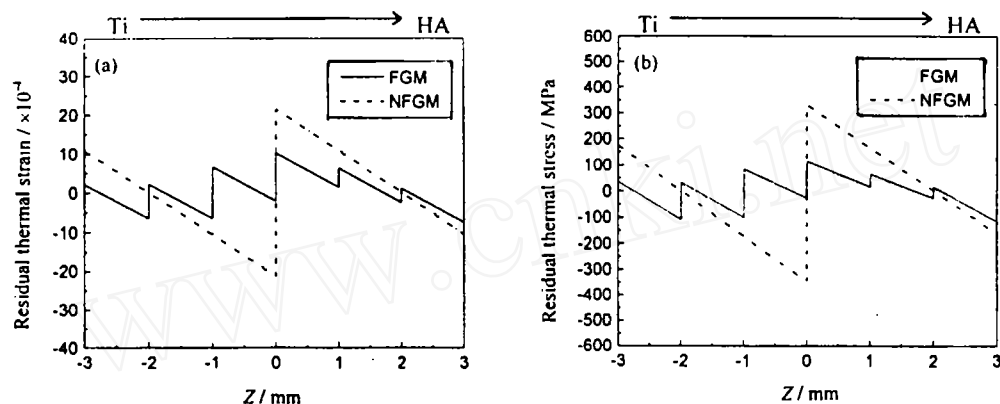


图 5 HA-Ti FGM 和 HA-Ti NFGM 板制备残余热应变 (a) 和残余热应力 (b) 计算结果 (用实测值)
Fig. 5 Calculated residual thermal strain (a) and residual thermal stress (b) in HA-Ti FGM and NFGM

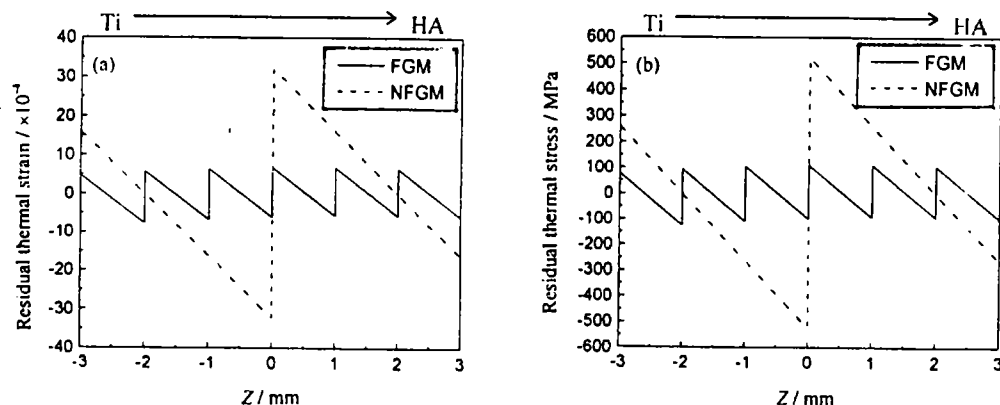


图 6 HA-Ti FGM 和 HA/Ti NFGM 板制备残余热应变 (a) 和残余热应力 (b) 计算结果 (用理论估算值)
Fig. 6 Calculated residual thermal strain (a) and residual thermal stress (b) in HA-Ti FGM and NFGM

此外, 如图 5 和 6 所示, HA-Ti FGM 和 HA/Ti NFGM 板 HA 陶瓷表面收压应力, Ti 表面受拉, 有向 HA 侧翘曲变形的趋向. 由于受到压应力作用, 强韧性较差的 HA 陶瓷表面

不易发生开裂,这与实际烧结试样的变形情况一致。

通过其应力状态的分析来寻求最优组成分布,以减低热应力和使热应力分布最佳,这正是 FGM 计算所期望的。有关 HA-Ti FGM 的组成分布的进一步优化和该生物 FGM 的生物学试验正在进行之中。

5 结论

1. 用粉末冶金法制备了 HA-Ti 系生物功能梯度材料, FGM 呈现出宏观不均匀性与微观连续性的组织特征,可望充分利用 HA 的生物活性和 Ti 的高强韧性。

2. HA-Ti 系复合体材料的弹性模量在 Ti-HA80 达到谷值,并受到气孔率的影响。其热膨胀系数随着 HA 含量和温度的升高而增大。

3. 残余热应力和残余热应变强烈依赖于组成分布, FGM 由于组成梯度化减小了成分变化幅度,其最大残余拉应力只有 HA/Ti 直接叠合体 (NFGM) 的 1/3,具有显著缓和热应力的功能。

参 考 文 献

- 1 朱景川. 博士论文. 哈尔滨工业大学, 1994
- 2 Kimura H, Toda K. *Powder Metallurgy*, 1996, **39** (1): 59-61
- 3 Kirihaara Soshu, et al. *Materials Transactions. JIM*, 1997, **38** (7): 650-652
- 4 Becker B S, Bolton J D. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 1997, **8**: 793-797
- 5 Sonoda T, Kato M. *Materials Research Bulletin*, 1997, **32** (7): 899-905
- 6 常程康, 丁传贤 (CHANG Cheng-Kang, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 1998, **13** (1): 71-77
- 7 BISHOP A, et al. *J. Mater. Sci. Letters*, 1993, **12**: 1516-1518
- 8 王迎军, 马利泰等 (WANG Ying-Jen, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 1998, **13** (4): 529-533
- 9 曹文斌等. *北京科技大学学报*, 1998, **20** (1): 57-60
- 10 Kawahara H. In: Vincenzini P ed. *Ceramics in Surgery*. Amsterdam: Elsevier Science, 1982
- 11 De With G, et al. *J. Mater. Sci.*, 1981, **16**: 1592-1598
- 12 Zhang X, et al. *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**: 235-243
- 13 Boccaccini A R. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, **16**: 683-684
- 14 Hench L L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**: 1487-1510
- 15 Aoki H. *Science and Medical Applications of Hydraxyapatite*. Tokyo: JAAS, 1991

Microstructure and Thermal Stress Relaxation Characteristics of Hydroxyapatite-Ti Functionally Graded Biomaterial

CHU Cheng-Lin YIN Zhong-Da ZHU Jing-Chuan WANG Shi-Dong[†]
(BOX 433. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology
Harbin 150001 China)

[†](Analysis and Testing Center, Southeast University Nanjing 210018 China)

Abstract

The Hydroapatite(HA)-Ti functionally graded biomaterial(FGM) was developed by powder metallurgical process. Young's modulus and thermal expansion coefficient of HA-Ti composite materials were investigated. The residual thermal stress and strain in HA-Ti FGM and HA/Ti dual laminate (non- FGM) cooled to room temperature after sintering was analyzed by the classical lamination theory and thermal-elastic mechanics. The results show the HA-Ti FGM displays the microstructural characteristics of macroscopic inhomogeneity and microscopic continuity. Young's modulus of HA-Ti composite materials is affected by the porosity and reaches its valley point at Ti-HA80. The thermal expansion coefficient increases with the rise of the testing temperature and HA content. The residual thermal stress and strain strongly depends on the constitutional distribution. In FGM, the maximal residual tensile stress is only a third of that in non-FGM plate. It is obvious that the HA-Ti FGM has the function of thermal stress relaxation.

Key words functionally graded material, biomaterial, thermal stress relaxation, hydroxyapatite(HA), Ti