

文章编号: 1004 - 0609(2005)12 - 1888 - 08

非对称 HA/316L 不锈钢梯度生物材料的 制备与表征^①

万 千, 阮建明, 邹俭鹏, 周忠诚, 陈成艺
(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用干粉铺叠法和热压工艺制备了非对称 HA/316L 不锈钢功能梯度生物材料, 并测定了其相对密度和抗弯强度, 采用 X 射线衍射仪、扫描电镜、金相显微分析技术等对材料进行了物相和显微组织分析。结果表明: 非对称 HA-316L 不锈钢生物 FGM 在宏观上呈现明显的梯度分布, 微观上则各成分分布连续、均匀, 各梯度层之间没有明显的宏观界面, 界面结合紧密; 随着 316L 不锈钢含量的增大, 材料的相对密度增加, 抗弯强度提高, 平均抗弯强度达 450 MPa 左右, 体现出 FGM 的热应力缓和行为; 此外, 在生物 FGM 中, HA 和 316L 不锈钢两相在热压过程中发生了不同程度的固溶, 表明 HA 和 316L 不锈钢能够形成好的结合。

关键词: 316L 不锈钢; 羟基磷灰石; 生物材料; 功能梯度材料; 热压

中图分类号: TB 333

文献标识码: A

Preparation and performance of asymmetrical HA/316L SS functionally gradient biomaterial

WAN Qian, RUAN Jian-ming, ZOU Jian-peng, ZHOU Zhong-cheng, CHEN Cheng-yi
(State Key Laboratory for Powder Metallurgy,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Functionally gradient biomaterial of asymmetrical HA/316L stainless steel was prepared by hot pressing technology. The relative density and bending strength of these functionally gradient biomaterials were determined, and their phase analysis and microstructure were also examined by using X-ray diffractometry, scanning electron microscope and metallographic analysis technology. The experimental results show that the biological FGM of asymmetrical HA-316L had obvious gradient on the macroscopic, while each component was distributed continuously and evenly. There was no obvious microscopical interface between each gradient layer, and the interface was combined closely. With the increase of the content of the 316L stainless steel, the relative density of the biomaterial was increased, the bending strength was improved, and the average bending strength was about 450 MPa. So that thermal stress relaxation of the FGM could be indicated. In addition, the two phases of HA and 316L stainless steel diffused in each other in some degree during hot pressing, indicating that HA and 316L stainless steel could combine firmly.

Key words: 316L stainless steel powder; hydroxyapatite (HA); biomaterial; functionally gradient material (FGM); hot pressing

羟基磷灰石(hydroxyapatite, 简称 HA), 分子式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 是代表性的生物活性陶

瓷。其化学成分和结构与生物硬组织中的磷酸钙盐相似, 具有良好的生物相容性、生物活性以及骨引

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50174059)

收稿日期: 2005 - 06 - 27; 修订日期: 2005 - 09 - 12

作者简介: 万 千(1981 -), 女, 硕士研究生

通讯作者: 阮建明, 教授; 电话: 0731 - 8836827; E-mail: Jianming@mail.csu.edu.cn

导作用, 此外, 其表面活性优于各类医用钛、硅橡胶和植骨用碳素材料, 被认为是最有潜力的骨替代材料^[1, 2], 受到广泛关注。

与天然骨相比, 羟基磷灰石的机械强度低(50 ~ 150 MPa)、韧性差(1.0~ 1.2 MPa·m^{1/2}, 人骨为 2~ 12 MPa·m^{1/2}), 大大限制了它作为人体种植体的应用^[3, 4]。对植入材料来说, 通常要求与体液接触部分具有良好的生物相容性、耐磨性和耐蚀性, 但材料本身应有高的强度和韧性以承受载荷。为了改善 HA 的力学性能, 拓展其应用范围, 国内外的研究都致力于开发多种羟基磷灰石复合材料^[5~7]。涂层技术是广泛使用的手段之一, 将 HA 涂覆于高强度、高韧性的基体材料(通常是金属)表面, 使材料兼具基体的机械性能和 HA 陶瓷的生物活性^[8, 9]。由于 HA 与金属基体的物理性能存在差异, 使得涂层与基体的界面结合受限, 这是涂层材料存在的主要问题^[10~12]。临床研究也发现, 涂覆羟基磷灰石的钛合金在植入一段时间后, 涂层会从基体表面剥落, 使得基体和植入体之间的结合强度急剧下降, 从而导致材料失效^[13, 14]。

功能梯度生物材料(FGM)则可以满足这种由内而外功能渐变的要求。目前的研究主要集中在生物陶瓷-生物金属梯度体系, 生物陶瓷主要有羟基磷灰石和生物活性玻璃等, 生物金属主要有钛及钛合金、不锈钢以及钴铬合金等, 其中又以钛和 316L 不锈钢的研究较多, 二者均具有良好的生物相容性和抗腐蚀性能, 316L 不锈钢具有更高的机械强度、更好的韧性以及更低的成本^[15~17], 并且已在临床上得到了应用。

本文作者采用干粉铺叠法和热压工艺^[18]制备非对称 HA/316L 不锈钢功能梯度生物材料, 并对其理化性能和微观结构进行了探查。

1 实验

实验所用羟基磷灰石粉末是以 Ca(NO₃)₂ (分析纯)和(NH₄)₂HPO₄ (分析纯)为原料, 采用化学共沉淀法制备。反应过程中控制溶液 pH 值在 10 左右, 反应完成后自然陈化 48 h, 经洗涤、过滤、干燥、研磨破碎后过孔径 74 μm 筛。在 850 °C 下煅烧 3 h, 空气中冷却后用无水乙醇湿磨分散、干燥后备用。316L 不锈钢粉购自河北邯郸埃斯尔雾化粉末有限公司。

非对称 HA/316L 不锈钢功能梯度生物材料各梯度层配比列于表 1。

表 1 非对称 HA/316L 不锈钢生物 FGM 各梯度层的化学成分

Table 1 Composition of asymmetrical HA/316L stainless steel biological FGM (volume fraction, %)

Layer	316L stainless steel powder	HA
A	0	100
B	20	80
C	40	60
D	60	40
E	80	20
F	100	0

按照上述配比将 316L 不锈钢粉和 HA 混合粉末分别放入聚乙烯瓶中, 加入氧化锆球球磨混合 4 ~ 5 h。非对称 HA/316L 不锈钢生物 FGM 采用叠层式组成梯度。依每层 1 mm 的厚度计算各梯度层质量, 再按照所需用量将不同成分配比的粉末按 A → B → C → D → E → F 的顺序依次均匀地铺叠于 d 50 mm 石墨热压模内, 每铺一层轻轻预压一下, 以保证界面平整。然后在氩气气氛下以 20 MPa 压力进行热压, 烧结温度为 1 050 °C, 保温 2.5 h。为防止热压过程中模具和试样发生化学反应以及便于脱模, 预先在石墨模具内外壁涂覆 BN。此外为测定生物 FGM 中各梯度层材料的力学性能, 在上述相同条件下另制备出 6 种与各梯度层成分配比相应的 HA/316L 不锈钢复合材料(成分配比见表 1)。

采用阿基米德法测定试样的密度; 在 CSS-44100 万能试验机上采用三点弯曲法测定材料的弹性模量和抗弯强度; 采用 XRD 对试样进行物相分析; 在 MeF₃A 型金相显微镜下观察材料的显微组织; 在 KYKY2800 型扫描电镜上对试样进行断口形貌和微观结构的观察和分析, 并采用 Finder1000 型能谱仪进行元素测定和微区成分分析。

2 结果与讨论

2.1 力学性能的测定及分析

各梯度层复合材料的密度及相对密度如图 1 所示。

由图 2 知采用热压工艺可制备出致密度均在 90% 以上的非对称 HA/316L 不锈钢复合生物材料, 其致密度随着 316L 不锈钢含量的增加而逐渐增大, 可以达到 97%。由此可见, 316L 不锈钢粉的加入有利于复合材料的致密, 从而提高 HA/316L

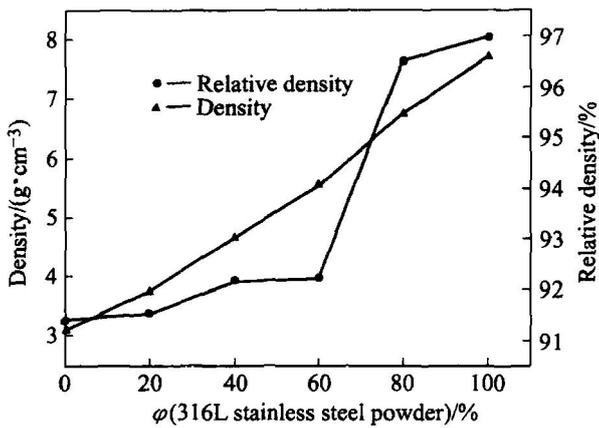


图 1 各梯度层的密度及相对密度

Fig. 1 Density and relative density of each gradient layer composite material

不锈钢生物材料的力学性能。

各梯度层复合材料的抗弯强度曲线如图 2 所示。

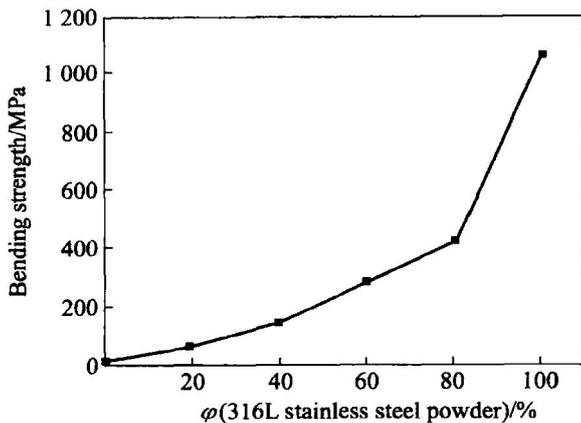


图 2 各梯度层复合材料的抗弯强度曲线

Fig. 2 Bending strength curve of each gradient layer composite material

由图 2 可知，随着 316L 不锈钢含量的增加，复合材料的抗弯强度提高，与梯度层复合材料的相对密度变化趋势相同。

图 3 所示为各梯度层复合材料的断口扫描照片。由图中可以看出，纯 HA 的断口较平整，裂纹扩展没有阻碍，为典型的脆性断裂。随着 HA 成分的减少，316L 不锈钢含量的增加，断口变得不平整，裂纹扩展的阻碍增加，当 316L 不锈钢的体积百分含量达到 40% 时开始出现韧窝，随着 316L 不锈钢含量继续增加，韧窝的数量逐渐增加，韧窝形貌则由浅变深，边缘由尖锐逐渐变得圆滑，表明材

料由脆性断裂向韧性断裂转化。这与力学性能测试结果吻合。

2.2 物相分析

图 4 所示为各梯度层复合材料的 X 射线衍射图。图中由下至上 HA 的含量逐渐减少，316L 不锈钢的含量逐渐增加。由图知合成 HA 粉末的晶化程度很高，且图中 HA 和 316L 不锈钢的各衍射峰值均与标准的衍射峰值吻合，杂质峰很少，由此可以判断 HA 粉末和 316L 不锈钢粉的纯度都较高。图中不同梯度层中 316L 不锈钢衍射峰出现了宽化现象，据分析这是由于复合材料中 HA 和 316L 不锈钢两相原子在热压过程中发生了一定的相互扩散而引起的晶格畸变所造成的^[19]，这表明材料中存在固溶强化行为。

图 5 所示为 HA60-316L 复合材料的断口扫描照片。采用能谱仪对图中 4 个部位进行微区成分分析(图 6)，发现除小部分区域(图 6(b))的主要成分为 HA 外，其余大部分区域(图 6(a)，(d))为 HA 和 316L 不锈钢两相共存，只是 HA 相的含量有所不同。这些区域并不为两相的界面，这也表明在生物复合材料中，HA 和 316L 不锈钢两相在热压过程中发生了不同程度的固溶。此外，还有少量 HA 相呈颗粒状散布而未能形成紧密结合(图 6(c))，但是随着 316L 不锈钢含量的增加，这种颗粒状的 HA 逐渐减少，材料趋向于形成连续均匀的整体(图 7)。以上分析表明 HA 和 316L 不锈钢能够形成很好的结合。这也可以解释添加 316L 不锈钢后复合材料的强度得到了较大提高。

2.3 金相分析

图 8 所示为各梯度层复合材料腐蚀前的金相照片。可以看出，HA 和 316L 不锈钢两相的分布均较为均匀。且复合材料的孔隙逐渐减少、变小，致密度逐渐增加，有利于提高材料的强度。

图 9 所示为上述梯度层复合材料用王水腐蚀 1 min 后的金相照片。可以看到 316L 不锈钢的晶粒及晶界。图中显示，复合材料的显微粒度随 316L 不锈钢含量的增多而增大，表明 HA 粉末有抑制 316L 不锈钢晶粒长大的作用。采用比较法对各样品晶粒大小进行测定，得出纯 316L 不锈钢材料的晶粒尺寸约为 10 μm，而其余复合材料的晶粒尺寸约在 3~ 8 μm 之间。

2.4 SEM 分析

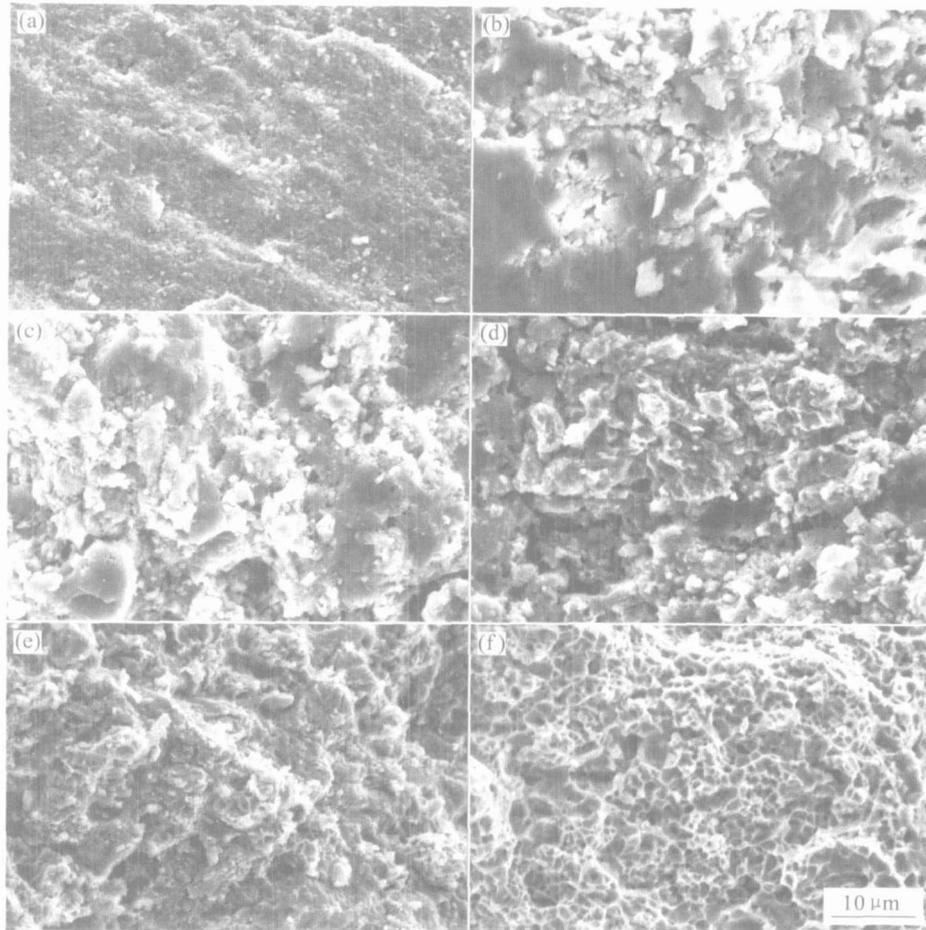


图 3 各梯度层复合材料断口的扫描电镜形貌

Fig 3 Fracture surface morphologies of each gradient layer composite material (a) -HA; (b) -HA80-316L; (c) -HA60-316L; (d) -HA40-316L; (e) -HA20-316L; (f) -316L

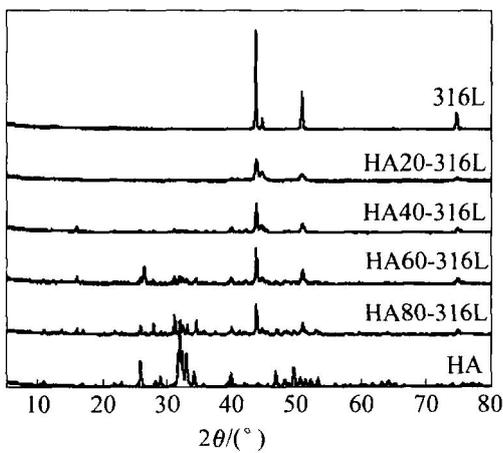


图 4 各梯度层对应复合材料的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of corresponding composite material of each gradient layer

图 10 所示为非对称 HA-316L 不锈钢生物 FGM 截面的扫描电镜形貌。图中沿径向可以清楚地看到 HA 和 316L 不锈钢两种成分的梯度分布,

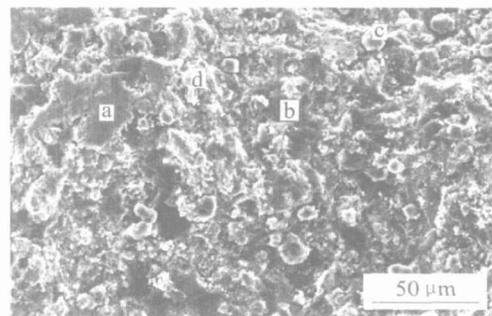


图 5 HA60-316L 复合材料断口的扫描电镜形貌

Fig. 5 Fractural morphology of HA60-316L composite

各梯度层界面平直, 在梯度层内两相分布均匀, 且没有出现裂纹或大的孔洞, 表明采用热压工艺可以制备非对称 HA-316L 不锈钢生物功能梯度材料。

对图 10 进行线扫描(图 11)发现从左至右 Ca、P 元素逐渐增加, 而 Fe、Cr、Ni 三种元素则逐渐减少, 且五种元素均为连续变化, 表明非对称 HA-

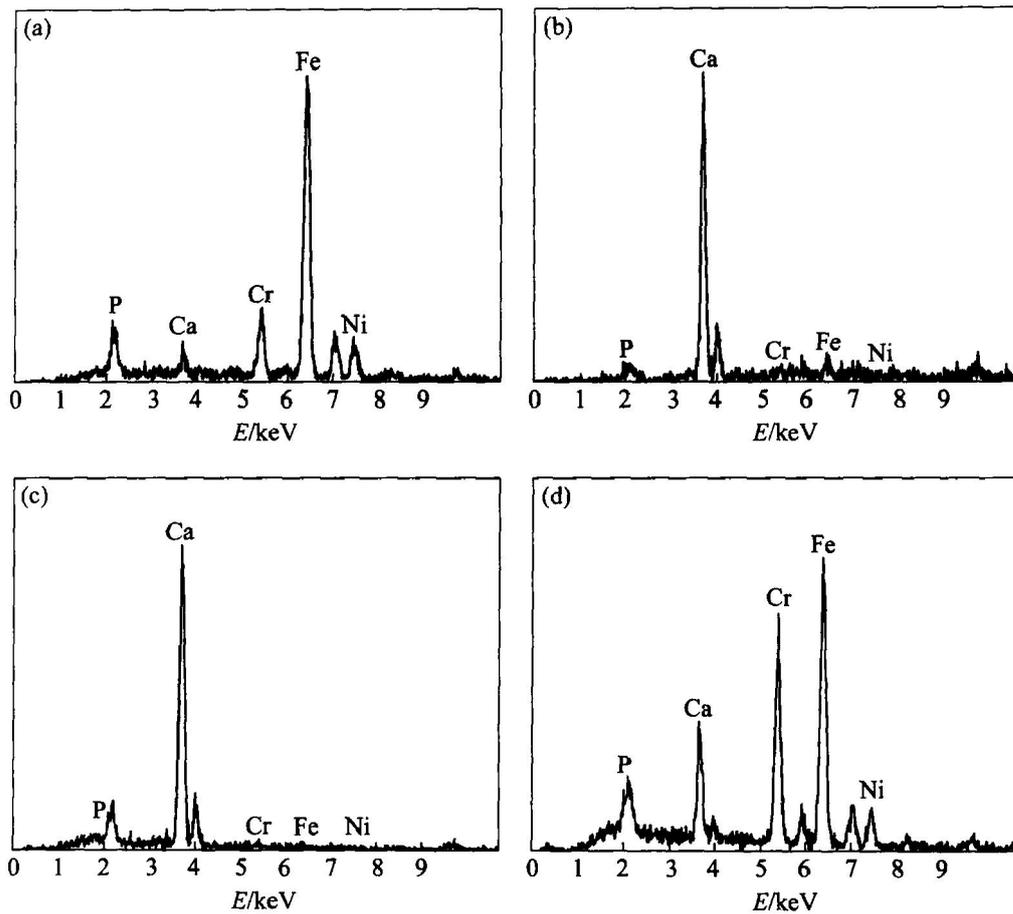


图 6 HA60-316L 复合材料的微区成分分析

Fig. 6 Component analysis of tiny area of HA60-316L composite

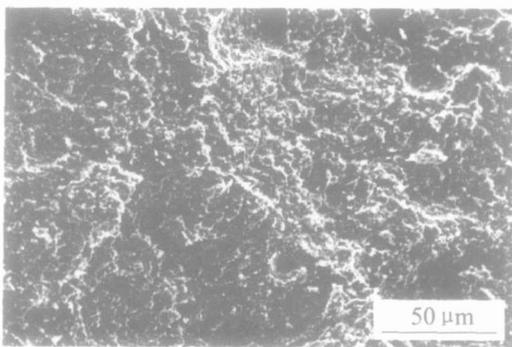


图 7 HA20-316L 复合材料断口的扫描电镜形貌

Fig. 7 Fracture surface morphology of HA60-316L composite

316L 不锈钢生物 FGM 中从左至右 HA 含量是连续增加的, 316L 不锈钢含量则连续减少。这表明在宏观上, 非对称 HA-316L 梯度复合材料呈现出梯度分布, 而在微观上 HA 和 316L 不锈钢两种成分则是连续变化的, 完全符合生物 FGM 的设计要求。

此外, 观察非对称 HA-316L 不锈钢生物 FGM 中各梯度层的界面可以看出, 各梯度层结合处无宏

观缺陷, 只存在成分连续梯度分布, 界面结合紧密。

3 结论

1) 采用干粉铺叠法和热压工艺制备了非对称 HA-316L 不锈钢功能梯度生物材料, 各梯度层的致密度均在 90% 以上, 且随着 316L 不锈钢含量的增加而增大, 平均抗弯强度达到 450 MPa 左右, 材料的抗弯强度得到较大提高, 体现出 FGM 的热应力缓和行为。

2) 非对称 HA-316L 不锈钢生物 FGM 在宏观上呈现明显的梯度, 微观上则表现出成分连续变化, 且各成分分布较为均匀。在各梯度层内部及界面都没有裂纹及大孔洞出现, 界面结合紧密。

3) 在生物 FGM 中, HA 和 316L 不锈钢两相在热压过程中发生了不同程度的固溶, 表明 HA 陶瓷和 316L 不锈钢能够形成好的结合。并且 HA 具有抑制 316L 不锈钢晶粒长大的作用。

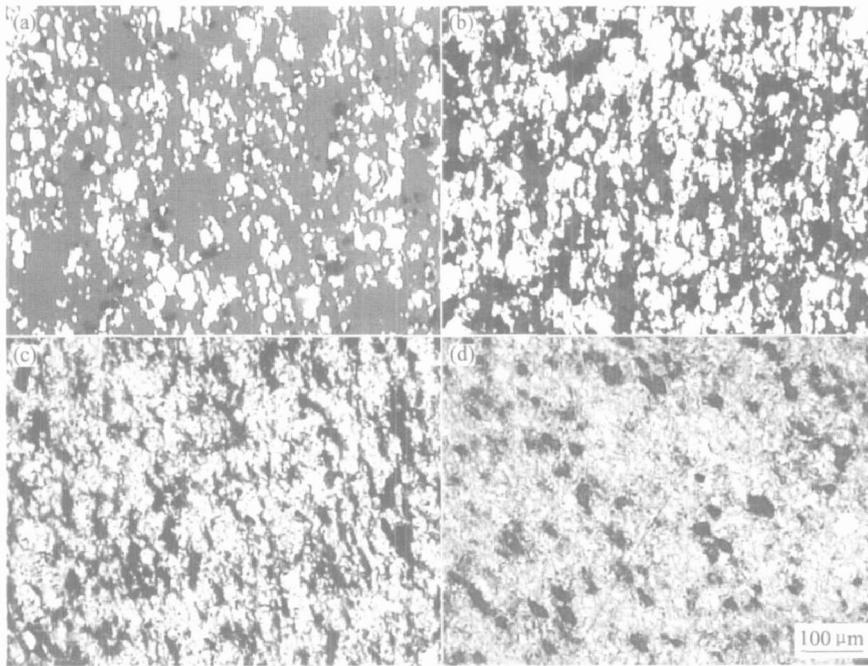


图 8 各梯度层复合材料未腐蚀前的金相照片

Fig. 8 Metallographic morphologies of each gradient layer composite before corroded

(a) —HA80-316L; (b) —HA60-316L; (c) —HA40-316L; (d) —HA20-316L

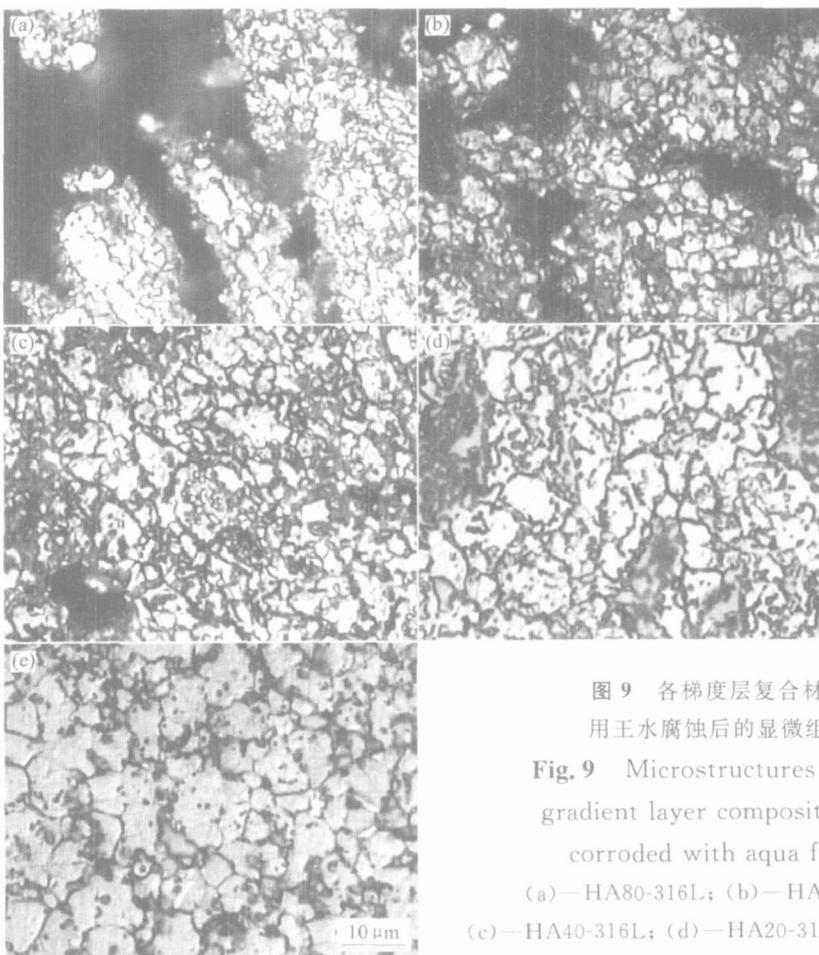


图 9 各梯度层复合材料用王水腐蚀后的显微组织

Fig. 9 Microstructures of each gradient layer composite after corroded with aqua fortis

(a)—HA80-316L; (b)—HA60-316L; (c)—HA40-316L; (d)—HA20-316L; (e)—316L

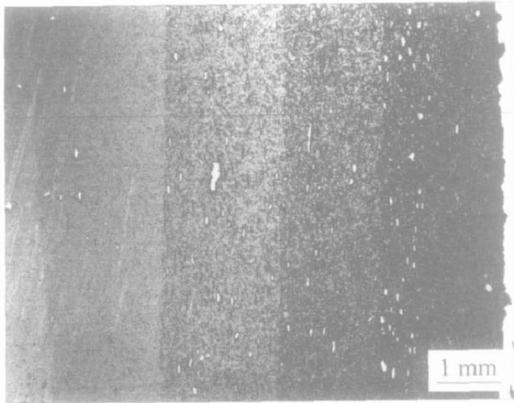


图 10 生物 FGM 截面的 SEM 像
Fig. 10 Section SEM morphology of biologic FGM

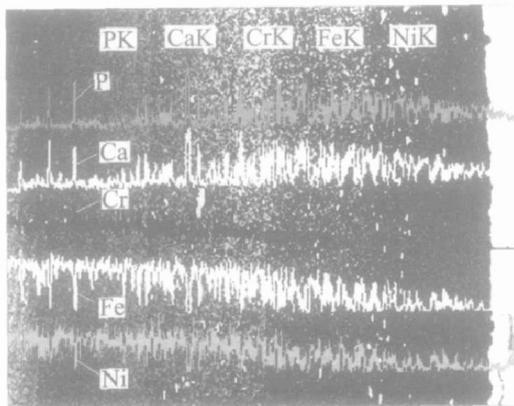


图 11 生物 FGM 的线扫描图
Fig. 11 Line SEM morphology of biologic FGM

REFERENCES

[1] 郑岳华, 侯小妹, 杨兆雄. 多孔羟基磷灰石生物陶瓷的进展[J]. 硅酸盐通报, 1995(3): 20-24.
 ZHEN Yue-hua, HOU Xiao-shu, YANG Zhao-xiong. Advancement of porous hydroxyapatite bioceramic[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1995(3): 20-24.

[2] Lemos A F, Santos J D, Ferreira J M F. New method for the incorporation of soluble bioactive glasses to reinforce porous HA structures[A]. The Annual Meeting of the International Society for Ceramics in Medicine[C]. New Orleans, Louisiana, A: Key Engineering Materials, 2004, 254-256: 1033-1036.

[3] 常程康, 丁传贤. 氧化锆羟基磷灰石梯度涂层材料的研究[J]. 无机材料学报, 1998, 13(1): 71-77.
 CHANG Cheng-kang, DING Chuan-xian. Study on zirconia based hydroxyapatite graded coating material[J]. Journal of Inorganic Materials, 1998, 13(1): 71-77.

[4] Knepper M, Morocca S, Milthorpe B K. Stability of hydroxyapatite while processing short-fiber reinforced hydroxyapatite ceramics[J]. Biomaterials, 1997, 18: 1523-1529.

[5] 阮建明, 邹俭鹏. HA-Ti 和 HA-BG-Ti 复合材料的力学性能和微观结构[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1361-1367.
 RUAN Jian-ming, ZOU Jian-peng. Mechanical properties and microstructure of HA-Ti and HA-BG-Ti composited biomaterials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1361-1367.

[6] Cortivo R, Zavan B, Tonello C, et al. HA-based materials for soft and hard connective tissues: in vitro reconstruction and clinical applications [A]. Transactions 7th World Biomaterials Congress [C]. Sydney, Australia: Biomaterials 2004 Congress Managers, 2004. 558.

[7] Khor K A, Dong Z L, Quek C H, et al. Microstructure investigation of plasma sprayed HA/Ti₆Al₄V composites by TEM[J]. Elsevier, 2000, 281(1): 221-228.

[8] Khor K A, Gu Y W, Pan D, et al. Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed HA/YSZ/Ti-6Al-4V composite coatings[J]. Elsevier Biomaterials, 2004, 25(18): 4009-4017.

[9] YAN Li-ling, LENG Yang, CHEN Ji-yong. Torsional fatigue resistance of plasma sprayed HA coating on Ti-6Al-4V[J]. J Mater Sci Mater Med, 2003, 14(4): 291-295.

[10] 储成林, 朱景川, 尹钟大, 等. A-Ti/Ti/HA-Ti 轴对称生物功能梯度材料的制备及其热应力缓和特性[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(增刊 1): 57-61.
 CHU Cheng-lin, ZHU Jing-chuan, YIN Zhong-da, et al. Preparation and thermal stress relaxation characteristics of HA-Ti/Ti/HA-Ti axial symmetrical functionally graded biomaterial[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(S1): 57-61.

[11] Narayan R J. HA/DLC composite coatings for improved bioactivity and biocompatibility of orthopaedic prostheses [A]. MPMD Fifth Global Innovations Proceedings, Surfaces and Interfaces in Nanostructured Materials and Trends in LIGA, Miniaturization, and Nanoscale Materials [C]. Warrendale, United States: Minerals, Metals and Materials Society, 2004. 233-242.

[12] Fu L, Aik Khor K, Lim J P. The evaluation of powder processing on microstructure and mechanical

- properties of hydroxyapatite (HA)/yttria stabilized zirconia (YSZ) composite coatings [J]. *Surf Coat Technol*, 2001, 140(3): 263 - 268.
- [13] 付 涛, 张玉梅, 憨 勇, 等. 羟基磷灰石生物涂层的复合材料制备与生物相容性[J]. *无机材料学报*, 2001, 16(3): 522 - 528.
- FU Tao, ZHANG Yu-mei, HAN Yong, et al. Duplex prepared hydroxyapatite coating and its biocompatibility[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, 16(3): 263 - 268.
- [14] Lin C M, Yen S K. Characterization and bond strength of electrolytic HA/TiO₂/double layers for orthopedic applications [J]. *J Mater Sci Mater Med*, 2004, 15(11): 1237 - 1246.
- [15] 宁聪琴, 周 玉, 贾德昌. 钛/羟基磷灰石生物复合材料的力学性能与生物学行为[J]. *硅酸盐学报*, 2000, 28(5): 483 - 486.
- NING Cong-qin, ZHOU Yu, JIA De-chang. Mechanical properties and biological behavior of titanium/hydroxyapatite biocomposites[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2000, 28(5): 483 - 486.
- [16] Miao X, Ruys A J, Milthorpe B K. Hydroxyapatite-316L fiber composites prepared by vibration assisted slip casting[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36: 3323 - 3332.
- [17] Diseg J A, Eschbach L. Stainless steel in bone surgery[J]. *Injury Int J Care Injured*, 2000, 31: S-D2 - S-D6.
- [18] Miao X. Observation of microcracks formed in HA-316L composites [J]. *Elsevier Materials Letters*, 2003, 57: 1848 - 1853.
- [19] 李树棠. 晶体 X 射线衍射学基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 169 - 179.
- LI Shu-tang. *The Elements of Crystal X-ray Diffraction*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999. 169 - 179.

(编辑 陈爱华)