

HA-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^①

储成林 朱景川 尹钟大 王世栋[†]

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

[†](东南大学分析测试中心, 南京 210018)

摘 要 用粉末冶金法制备出 HA-Ti/Ti/HA-Ti 轴对称生物功能材料(FGM), 并测定了 HA-Ti 复合体材料的力学性能和热膨胀系数。应用经典叠层板理论和热弹性力学理论分析了 HA40-Ti/Ti/HA40-Ti 直接叠层体和轴对称 FGM 制备残余热应力。结果表明其微观组织呈对称型梯度化分布。FGM 中间纯 Ti 层具有最高的抗弯强度和断裂韧性(分别为 971.96 MPa 和 29.691 MPa·m^{1/2}), 而表面层的弹性模量最低, 只有 87.71 GPa。从生物医学应用的角度看, 力学性能如此分布的生物材料正是我们所期望的。其热膨胀系数随着 HA 含量和温度的升高而增大。制备残余热应力强烈依赖于组成分布, 组成对称梯度化分布导致了 FGM 中残余热应力也呈现对称梯度化分布, 并降低了其表面层制备残余拉应力。

关键词 功能梯度材料 生物材料 热应力缓和 轴对称

中图法分类号 TG146.23

轴对称功能梯度材料(Functionally Graded Material, FGM)的设计宗旨, 通常是利用中间层与对称的两侧表面层的热膨胀系数的差异(一般是中间层热膨胀系数大, 两侧小), 在表面层引入残余压应力, 从而提高功能梯度材料的断裂韧性和硬度^[1]。此类轴对称功能梯度材料, 如 Al₂O₃/TiC/Ni/TiC/Al₂O₃^[2], MoSi₂/Al₂O₃/Ni/Al₂O₃/MoSi₂^[3]的研究已有报道。但 HA-Ti/Ti/HA-Ti 轴对称生物功能梯度材料的制备并不是为了提高 FGM 的断裂韧性或硬度, 而是为了在医用钛或钛合金板的表面层掺入生物活性羟基磷灰石(HA)陶瓷, 从而改善其生物相容性^[4,5]。生物 FGM 在生物体环境内服役, 不存在使用过程中承受工作热应力的问题, 但由于组元材料热弹性和热膨胀系数的差异, 有必要考察其在制备过程中的热应力缓和特性。

本文应用粉末冶金法制备 HA-Ti/Ti/HA-Ti 轴对称生物功能梯度材料, 并测定 HA-Ti 系复合体材料的力学性能和热膨胀系数。利用经典叠层板理论和热弹性力学理论分析 HA40-Ti/Ti/HA40-Ti 直接叠层体和 HA-Ti/Ti/HA-Ti 轴对称生物功能梯度材料制备残余热应力的分布并进行比较, 以考察 FGM 的热应力缓和特性。

1 FGM 分析模型与热应力计算

图1为 FGM 数学分析模型示意图^[6]。设厚度为 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 轴变化, Z 轴垂直板面, XOY 平面与板的中平面重合; (4)

① 收稿日期: 1998-10-30; 修回日期: 1999-03-16 储成林, 男, 26岁, 博士研究生

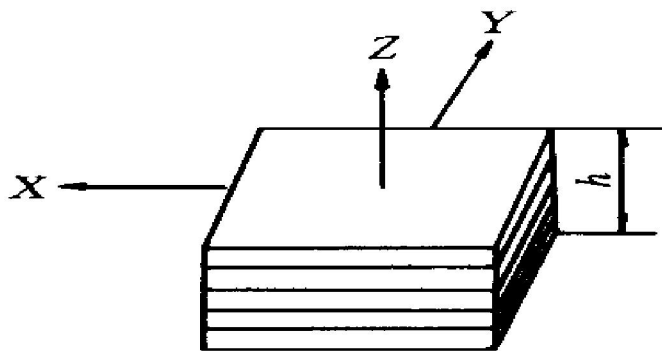


图1 分析模型示意图

Fig. 1 Schematic of analysis model

各层物性参数不随温度变化。设 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

$$\varepsilon_i^k(z) = \varepsilon_i^0 + z \kappa_i - \alpha_i^k \Delta T \quad (1)$$

$$\sigma_i^k(z) = Q_{ij}^k \varepsilon_j^k(z)$$

$$(i, j = 1, 2, 6, k = 1, 2, \dots, n)$$

$$(2)$$

式中

$$\varepsilon_i^0 = E_{ij} N_j + F_{ij} M_j$$

$$\kappa_i = F_{ij} N_j + G_{ij} M_j$$

$$N_i = \sum_{k=1}^n Q_{ij}^k \alpha_j^k \Delta T (z_k - z_{k-1})$$

$$M_i = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n Q_{ij}^k \alpha_j^k \Delta T (z_k^2 - z_{k-1}^2)$$

$$E = A^{-1} + A^{-1} B (D - B A^{-1} B)^{-1} A^{-1} B$$

$$F = -A^{-1} B (D - B A^{-1} B)^{-1}$$

$$G = (D - B A^{-1} B)^{-1}$$

$$A_{ij} = \sum_{k=1}^n Q_{ij}^k (z_k - z_{k-1})$$

$$B_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n Q_{ij}^k (z_k^2 - z_{k-1}^2)$$

$$D_{ij} = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^n Q_{ij}^k (z_k^3 - z_{k-1}^3)$$

式中 A_{ij} , B_{ij} , D_{ij} , E_{ij} , F_{ij} 和 G_{ij} 分别为 FGM 板面内模量, 耦合模量, 弯曲模量, 面内柔量, 耦合柔量和弯曲柔量; N_i , M_i 分别为热合应力和热合力矩; ε_i^0 , κ_i 为中面的应变和曲率; 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, 有

$$Q_{11} = Q_{22} = E/(1 - \nu^2)$$

$$Q_{12} = \nu E/(1 - \nu^2)$$

$$Q_{66} = 0.5E(1 + \nu)$$

式中 E 为弹性模量, ν 为泊松比。根据上述分析模型和计算公式, 我们不难得出:

$$\varepsilon_1^k(z) = \varepsilon_2^k(z), \sigma_1^k(z) = \sigma_2^k(z)$$

$$\varepsilon_6^k(z) = 0, \sigma_6^k(z) = 0$$

2 实验方法

原始材料钛粉的纯度大于 99.3%, 平均粒度为 45 μm ; HA 粉的 Ca/P 为 $1.67 \pm 2.0\%$, 平均粒度为 1.2 μm 。SEM 观察表明 HA 粉末有团聚现象。HA-Ti/Ti/HA-Ti 轴对称 FGM 各梯度层配方组成如表 1。

表1 FGM 各梯度层和复合材料的配方组成

Table 1 Components of composite materials and each layer in FGM

Layer	$\varphi(\text{Ti})/\%$	$\varphi(\text{HA})/\%$	HA/Ti composite materials
A	100	0	HA0-Ti
B	80	20	HA20-Ti
C	60	40	HA40-Ti

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 12 h。HA-Ti/Ti/HA-Ti 轴对称 FGM 采用台阶式组成梯度, 将不同成分配比的粉末按 C $\rightarrow$ B $\rightarrow$ A $\rightarrow$ B $\rightarrow$ C 的顺序放在模具中, 在 150~250 MPa 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 5~25 MPa, 烧结温度为 900~1100 $^{\circ}\text{C}$, 保温 30~90 min。为防止试样与模具在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。在相同的条件下, 制备出 3 种 HA-Ti 复合材料(成分见表 1), 用于测定 FGM 中各梯度层材料的力学性能和热膨胀系数。

在光学显微镜下观察 FGM 的显微组织, 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和抗弯强度,试样尺寸为 $3\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 36\text{ mm}$,跨距 30 mm ,卡头的移动速度为 0.5 mm/min ,每组试样4个。用单边切口梁(SEN B)试样在三点弯曲加载条件下测定试样平面应变断裂韧性 K_{IC} ,试样尺寸为 $2\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 22\text{ mm}$,切口深度 2 mm 及宽度 $< 0.25\text{ mm}$,跨距 16 mm ,压头移动速率 0.05 mm/min ,每组试样6个。热膨胀系数用日本理学电机 TAS100 热分析系统测定,测试温度范围为 $100\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$,试样尺寸为 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 20\text{ mm}$,升温速度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 。

3 实验结果与讨论

3.1 HA-Ti/Ti/HA-Ti 轴对称 FGM 的制备与微观组织

HA-Ti/Ti/HA-Ti 轴对称生物 FGM 表面层用 HA40-Ti 复合体材料,因为 40% (体积分数) HA 陶瓷是改善生物活性所必需的^[5]。FGM 中间层为纯钛层,表面层与中间层之间用 HA20-Ti 复合体材料过渡。用粉末冶金法制备出该 FGM,在烧结制备过程中,FGM 整体没有发生弯曲变形,但 FGM 表面有微裂纹存在。

从图 2 可见,FGM 微观组织呈对称型梯度化分布。从一侧到另一侧,FGM 组织从 HA40-Ti 复合体材料逐渐转变为纯 Ti,然后又渐渐转变为 HA40-Ti 复合体材料,体现了 FGM 组织的宏观不均匀性。而在梯度层内和梯度层界面处,HA 和 Ti 相均呈连续性分布,HA 颗粒均匀而弥散地分布于 Ti 基体中,两相界面结合良好。各梯度层之间没有明显的宏观界面。

3.2 HA-Ti 系复合体材料的力学性能和热膨胀系数

通过测定 HA-Ti 系复合体材料的物性值,如力学性能和热膨胀系数,可间接反映出它们在 HA-Ti/Ti/HA-Ti 轴对称生物 FGM 中的分布。表 2 列出了各 Ti/HA 复合体材料的物性测试值(泊松比由混合法则估算)。

FGM 中间纯 Ti 层的抗弯强度和断裂韧性分别高达 971.96 MPa 和 $29.691\text{ MPam}^{1/2}$,远远高于人体骨的抗弯强度和断裂韧性(分别为 $121\sim 149\text{ MPa}$ 和 $2\sim 12\text{ MPam}^{1/2}$)^[7,8],为 FGM 提供了很好的力学性能保证。随着 HA 含量的增加,HA-Ti 复合体材料的力学性能逐渐降低,表面层 HA40-Ti 复合体材料的抗弯强度和断裂韧性分别只有 98.68 MPa 和 2.837

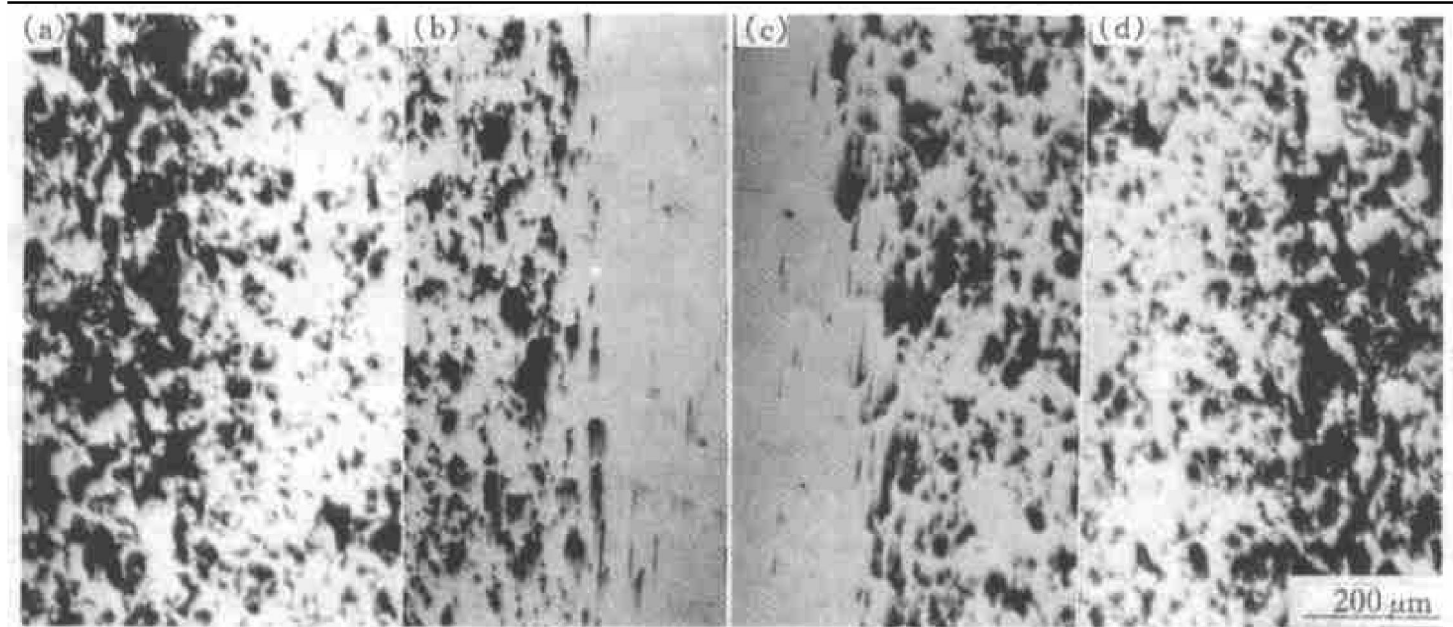


图 2 FGM 的微观组织

Fig. 2 Microstructures of FGM

(a) —C/B interface; (b) —B/A interface; (c) —A/B interface; (d) —B/C interface

表 2 HA-Ti 复合体材料的物性测试值

Table 2 Tested characteristics of HA-Ti composite materials

Material	Bending strength / MPa	Fracture toughness / (MPa·m ^{1/2})	Young's modulus / GPa	α_{20-900} / 10 ⁻⁶ °C	Poisson ratio ν
HA0-Ti	971.96	29.691	107.95	10.90	0.340
HA20-Ti	170.09	3.568	102.64	11.72	0.328
HA40-Ti	98.68	2.837	87.71	12.94	0.316

MPa·m^{1/2}。

FGM 表面层的弹性模量最低, 只有 87.71 GPa, 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^[4], 因为人体骨的弹性模量很低, 只有 7~25 GPa。高弹性模量的种植体导致严重的应力集中, 这样人体骨由于受不到载荷的作用而逐渐萎缩, 种植体与骨界面的结合性能也会进一步恶化, ZrO₂ (210 GPa) 和 Al₂O₃ (380 GPa) 生物种植体材料就存在这样的问题。

图 3 表示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逐渐增大; 而在相同温度下, FGM 中间层 HA0-Ti 的热膨胀系数最低, 随着 HA 陶瓷含量的增加, 材料热膨胀系数逐渐增大。

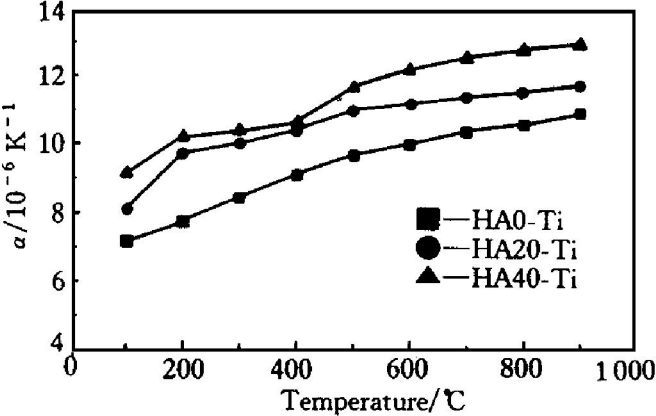


图 3 不同温度下复合体材料的热膨胀系数

Fig. 3 Thermal expansion coefficients α of composite materials at different temperatures

3.3 FGM 制备残余热应力分布及其热应力缓和特性

根据 FGM 分析模型计算 HA40-Ti/Ti/HA40-Ti 直接叠层体 (NFGM) 和 HA-Ti/Ti/

HA-Ti 轴对称生物功能梯度材料 (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, 所需各项物性参数见表 2。FGM 板由 5 层组成, 每层厚 1 mm。NFGM 板由两层 HA40-Ti 材料表面层和纯 Ti 中间层组成, 表面层厚度为 1 mm, 中间层为 3 mm。制备温度为 1 100 °C, 所以 $\Delta T = 25 - 1\,100 = -1\,075$ °C。

FGM 和 NFGM 板制备残余热应变和残余热应力分布计算结果如图 4。可见, 残余热应力和残余热应变强烈依赖于组成分布。组成对称梯度化分布导致了 FGM 中制备残余热应力和残余热应变也呈现对称梯度化分布, 并且同一梯度层内残余热应变和热应力恒定不变。FGM 和 NFGM 板表面层同时受到拉应力的作用, 而 FGM 过渡层和中间纯钛层以及 NFGM 中间层则受到压应力的作用。显然, FGM 中间层残余压应力比 NFGM 大, 而表面层拉应力要比 NFGM 小, 尽管如此, FGM 表面层残余拉应力依然较高并导致 FGM 表面层内出现平行于 Z 轴的微裂纹, 实验烧结样品的表面形貌也证实了这一点。

由于对称层合板无耦合效应, 代表层合板非对称程度的耦合模量 B_{ij} 和耦合柔量 F_{ij} 均为零, 轴对称 FGM 和 NFGM 板内就不会出现所谓的“拉伸弯曲耦合效应”^[6], 从而不会发生弯曲变形, 这与实际烧结样品的变形情况一致。显然轴对称板的中间曲率 $\kappa_z = 0$, 从公式(1)和(2)可知, 第 k 层梯度层中残余热应变 ϵ_i^k 只与中面应变 ϵ_i^0 和 $\alpha_i^k \Delta T$ 两项有关, 而与坐标 Z 无关, 这就说明了轴对称 FGM 板中同一梯度层内制备残余热应变恒定不变, 残余热应力 σ_i^k

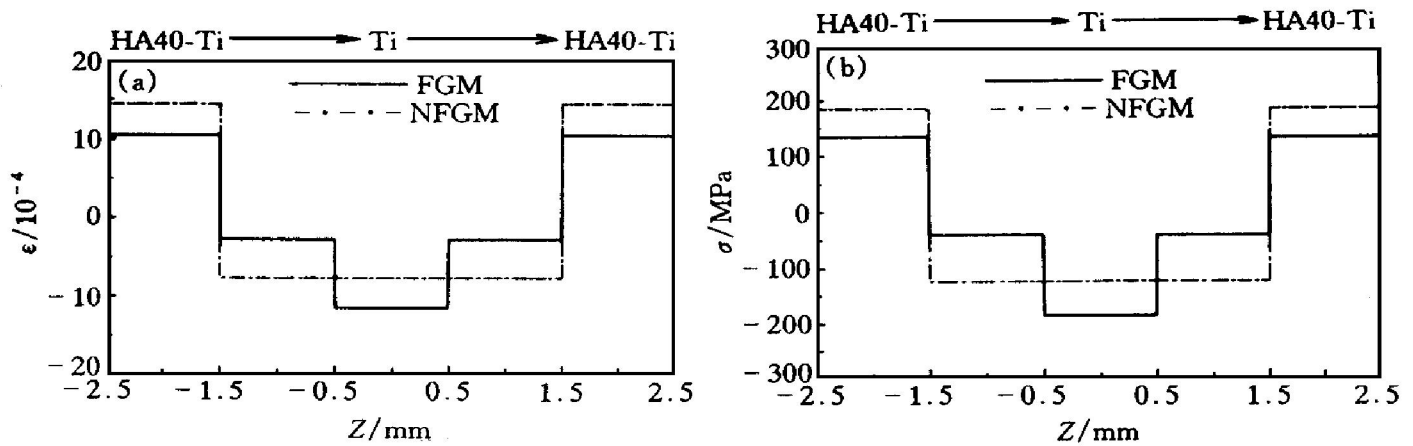


图4 FGM 和 NFGM 板制备残余热应变 ε (a) 和残余热应力 σ (b) 的计算结果

Fig. 4 Calculated residual thermal strain ε (a) and residual thermal stress σ (b) in FGM and NFGM

也一样。

由于该组成分布条件下 FGM 出现了表面微裂纹, 很有必要通过其应力状态的分析来寻求最优组成分布, 以降低残余热应力并使残余热应力分布最佳, 这正是 FGM 设计所期望的。有关 HA-Ti/Ti/HA-Ti 轴对称生物 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。

4 结论

(1) 用粉末冶金法制备出 HA-Ti/Ti/HA-Ti 轴对称生物 FGM, 其微观组织呈对称型梯度化分布, 可望充分利用 HA 的生物活性和 Ti 的高强韧性。

(2) 随着 HA 含量的增加, HA-Ti 复合材料的力学性能逐渐降低。FGM 中间纯 Ti 层具有最高的抗弯强度和断裂韧性(分别为 971.96 MPa 和 $29.691 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), 而表面层的弹性模量最低, 只有 87.71 GPa。从生物医学应用的角度看, 力学性能如此分布的生物材料正是我们所期望的。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。组成对称梯度化分布导致了 FGM 中制备残余热应力和残余热应变也呈现对称梯度化分布, 并降低了其表面层制备残余拉应力。

REFERENCES

- 1 Cao Wenbin(曹文斌), Ge Changchun(葛昌纯) and Li Jiangtao(李江涛). Journal of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报), 1998, 20(1): 53.
- 2 Kimiaki Tanihata *et al.* J Soc Mater Sci, (in Japanese), 1996, 45(6): 599.
- 3 Kang Yarr-Sheng, Miyamoto Y, Muraoka Y *et al.* J Soc Mater Sci, (in Japanese), 1995, 44(501): 705.
- 4 Hench L L. J Am Ceram Soc, 1991, 74: 1487.
- 5 Bishop A *et al.* J Mater Sci Lett, 1993, 12: 1516.
- 6 Zhu Jingchuan(朱景川). PhD Dissertation. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1994.
- 7 Ji Huaxia and Marquis P M. J Mater Sci, 1993, 28: 1941.
- 8 Ruan Jianming(阮建明), Huang Baiyun(黄伯云), Wen Jinhai(温金海) *et al.* Functional Materials(功能材料), 1993, 24(6): 561.

PREPARATION AND THERMAL STRESS RELAXATION CHARACTERISTICS OF HA-Ti/ Ti/ HA-Ti AXIAL SYMMETRICAL FUNCTIONALLY GRADED BIOMATERIAL

Chu Chenglin, Zhu Jingchuan, Yin Zhongda and Wang Shidong[†]

School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

† Analysis and Testing Center,

Southeast University, Nanjing 210018, P. R. China

ABSTRACT The hydroxyapatite(HA)-Ti/Ti/HA-Ti axial symmetrical functionally graded biomaterial (FGM) has been developed by powder metallurgical process. Mechanical properties and thermal expansion coefficient of HA-Ti composite materials were investigated. The residual thermal stress in axial symmetrical FGM and HA40-Ti/Ti/HA40-Ti non-FGM plate cooled to room temperature after sintering has been analyzed by the classical lamination theory and thermoelastic mechanics. The results showed that the microstructure of FGM displays a symmetrical graded distribution; the middle pure Ti layer in FGM has the maximal bending strength and fracture toughness(971.96 MPa and 29.69 MPa·m^{1/2} respectively), while the Young's modulus of surface layer (only 87.71 GPa) is minimal, the biomaterial with such a distribution of mechanical properties is expected from the viewpoint of bio-applications. The thermal expansion coefficient increases with the rise of the testing temperature and HA content; the residual thermal stress strongly depends on the constitutional distribution. The graded distribution of the compositions results in the decrease of residual tensile stress in surface layer. The residual thermal stress in FGM exhibits the axial symmetrical graded distribution as the compositions.

Key words functionally graded material biomaterial thermal stress relaxation axial symmetrical

(编辑 袁赛前)