

稀土对 HA/Ti 复合材料力学及生物活性影响的研究

范兴平, 杨 成

(攀枝花学院钒钛学院, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:为进一步改善 HA/Ti 复合材料的性能,以 HA 粉及商用 Ti 粉为原料,分别加入一定量的不同稀土化合物(CeO_2 、 LaF_3 及 SrO),利用粉末冶金方法制备了稀土增强型 HA/Ti 生物复合材料。借助 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、金相显微镜及万能力学试验机,探究了三种稀土元素对 HA/Ti 复合材料组织结构、力学性能及生物活性的影响。结果表明,分别添加 0.3% 的 CeO_2 、 LaF_3 及 SrO 稀土化合物所得的三种复合材料的力学性能均得以改善,其抗压强度分别为 47、91 MPa 和 40 MPa,而未添加稀土的 HA/Ti 复合材料的抗压强度仅为 34 MPa;且 LaF_3 还能进一步改善复合材料的生物活性,但添加 CeO_2 和 SrO 未能改善其生物活性。

关键词:HA/Ti 复合材料;粉末冶金;稀土;抗压强度;生物活性

中图分类号:TF823,TG135.5

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2023)06-0076-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.06.011

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Study on effect of rare earths on the mechanical and biological activity of HA/Ti composites

Fan Xingping, Yang Cheng

(School of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: In order to further improve the properties of HA/Ti composite materials, using HA powder and commercial Ti powder as raw materials, adding a certain amount of different rare earth complexes (CeO_2 , LaF_3 and SrO), a rare earth reinforced HA/Ti biological composite material was prepared by powder metallurgy method. The effects of three rare earth elements on the microstructure, mechanical properties, and biological activity of HA/Ti composites were investigated using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), metallographic microscopy and universal mechanical testing machines. The results show that the mechanical properties of the three composites obtained by adding 0.3% CeO_2 , LaF_3 , and SrO rare earth compounds are improved, with compressive strengths of 47, 91 MPa, and 40 MPa, respectively, while the compressive strength of the HA/Ti composite without adding rare earth compounds is only 34 MPa. Moreover, LaF_3 can further improve the biological activity of the composite material, but adding CeO_2 and SrO cannot improve its biological activity.

Key words: HA/Ti compound material, powder metallurgy, rare earth, compressive strength, biological activity

收稿日期:2023-03-21

基金项目:四川省科技计划项目(项目编号:2022YFSY0044)。

作者简介:范兴平,1979年出生,男,四川广安人,博士,教授,主要从事钒钛新材料研究, E-mail: fanxingping123@163.com。

0 引言

钛及钛合金属于生物惰性材料。生物惰性的本质来源于钛合金表面的 TiO_2 钝化膜层,新生的骨细胞等生物组织难以在其表面上附着、生长及融合^[1-2]。钛制骨科假体植入体内后仅被一层包裹纤维所包绕,与基体组织之间形成一种不太牢靠的机械锁合,而不是稳固的骨性结合。此类生物惰性假体在长期使用中会逐渐松动,导致植入失败并需要进行再次手术,对病患造成了额外的伤害和痛苦。为了充分发挥钛的强韧性和羟基磷灰石的生物活性,学者们在钛的表面进行活化处理方面作了许多相关研究^[3-5]。尽管HA涂层的研究取得了一定的成果,但仍存在一些不足之处:涂层与金属基体间容易产生裂纹;涂层在人体环境中溶解较快;涂层与基体的结合强度低,易脱落;长期使用的过程中易磨损。此外,钛虽然生物相容性较好,但其生物活性与陶瓷,如羟基磷灰石(HA)相比还有待提高。因此,新型钛合金的开发和生物活性的改善已成为生物医学金属材料领域研究的热点^[6-7],并且学者们将研究方向从涂层转移到非涂层方向。该方法不仅可以降低涂层与金属接触层的问题,且还可使Ti进入HA晶格,抑制HA降解,从而改善HA的生物性能和生物相容性。

目前,已有许多学者对HA/Ti复合材料进行了较系统的研究,其中较为活跃的是采用粉末冶金方法制备具有优良综合性能的钛基复合材料^[8-9],但HA的引入会降低复合材料的抗压强度而限制其使用范围。为此得通过其它手段进一步改善其力学性能,而稀土对材料性能的改善起着重要作用,主要有两方面原因,其一,稀土元素作为有效的脱氧剂,可以夺取合金中的氧;其二,稀土元素能够缓解合金组织和表面的不稳定性,改善合金的热稳定性。

研究表明,在钛合金复合材料中添加稀土元素可以有效地细化组织,也改善合金的室温性能、抗氧化性能和热稳定性^[10]。对于羟基磷灰石来说,稀土元素的掺入可以改变羟基磷灰石的晶体结构,并产生新的生物学效应^[11]。唐霞等人^[12]研究了钛表面羟基磷灰石涂层含钕量对附着细胞生物性能的影响,发现加入适量钕的羟基磷灰石涂层具有良好的生物相容性,能够促成骨细胞在材料表面的早期增殖分化。但当钕含量过量时,会影响成骨细胞增殖,原因是稀土元素离子的生物效应与钙离子十分相似,因而表现为拮抗作用,影响了羟基磷灰石的钙磷比。

另一研究表明,锆的浓度在10%时具有良好的相容性^[13-14]。然而,迄今为止,针对稀土对HA/Ti复合材料性能影响的研究却鲜有报道。

笔者拟通过探索添加稀土 CeO_2 、 LaF_3 及 SrO 增强HA/Ti复合材料生物活性及力学性能,为多功能人工骨新型植入材料的研究提供一个新思路,为其临床应用奠定理论和技术基础。

1 试验材料及方法

以300目($50\text{ }\mu\text{m}$)的商业用纯钛粉及羟基磷灰石为原料,根据前期探索试验结果,确定其中羟基磷灰石添加量为5%,钛粉含量为95%(均为质量分数),在此基础上分别加入质量分数为0.3%的 CeO_2 、 SrO 及 LaF_3 三种稀土化合物(均为分析纯),分别将三种添加稀土化合物和未加稀土化合物(作为对照样)的混合物充分混合后,压制成 $\text{Ø}10\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ 的圆柱试样,成型压力为100 MPa,保压5 min。然后在真空烧结炉(型号为ZT-40-20Y)中加热至1200℃,保温2 h,得到四种不同试样。将烧结所得的不同试样分别经丙酮和去离子水超声清洗,然后浸泡于37℃模拟体液(SBF,参照Kokubo^[15]提出的方法配置而得)中进行仿生矿化,每天更换液体,浸泡1周后取出样品自然干燥,以备检测使用。采用型号为FEI Quanta200型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)对所制备的材料表面进行表征。利用Instron-5567型万能力学试验机对样品进行力学性能测试,加载速度为1.0 mm/min。利用X'Pert Pro MPD型X射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析,扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$ 。

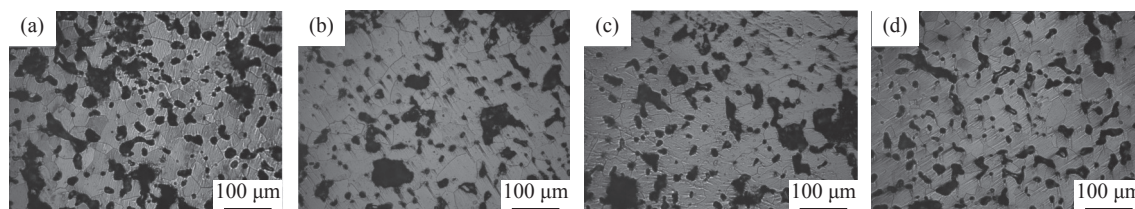
2 试验结果及讨论

2.1 稀土含量对复合材料微观形貌的影响

图1是HA/Ti基体分别加入0.3%的 CeO_2 、 LaF_3 和 SrO 的金相组织。图1(a)是未加入稀土条件下的复合材料显微结构,复合材料中分布着诸多尺寸大小不同的孔,添加稀土后,孔洞所占面积比显著减少,且大孔的数量有所减少,组织明显致密化。对于复合材料的微观组织出现孔隙的现象,一方面是由于原料在压制过程中存在颗粒之间的间隙,另一方面,是因为在高温的条件下,在烧结的过程中,烧结体释放出了气体,所以导致孔的产生。而随着稀土的加入,组织致密性得到提高,是因为稀土 CeO_2 、 LaF_3 、 SrO 具有很高的化学活性,且具有较低

的电负性,其电负性分别为 1.12, 1.10, 0.95, 是一种很好的表面活性剂,而 Ti 的电负性比较高,达到 1.32,因此 CeO_2 、 LaF_3 、 SrO 的活泼性比基体 Ti 高,从而可以有效地改变复合材料的表面和界面上的张力。加入到复合材料中可以有效地减少体系的能量、

粘度,提高粒子的聚集性能,从而使复合材料的孔隙面积减小。此外,稀土对材料的细化效果起到一定的作用,都体现出了晶粒尺寸有所缩小微观组织的趋势,但细化效果有限。



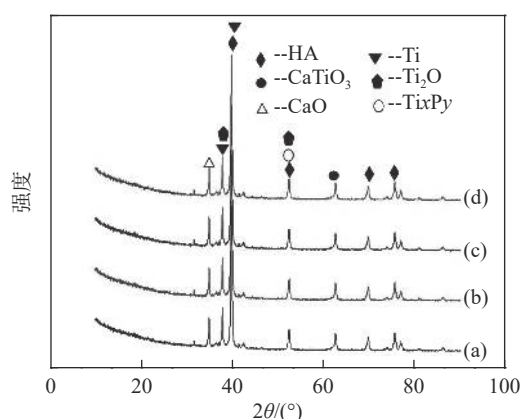
(a)HA/Ti; (b)HA/Ti+0.3%CeO₂; (c)HA/Ti+0.3%LaF₃; (d) HA/Ti+0.3%SrO

图 1 HA/Ti 添加不同稀土的金相组织

Fig. 1 Metallographic diagrams of HA/Ti with different rare earth elements

2.2 复合材料 XRD 物相分析

图 2 分别是 HA/Ti 复合材料中添加不同稀土的 XRD 谱。

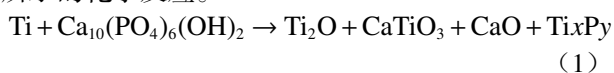


(a) 为 HA/Ti 试样; (b)、(c) 和 (d) 分别为添加 CeO_2 、 LaF_3 及 SrO 后的试样

图 2 添加稀土前后复合材料的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectra of composites before and after adding rare earths

由图 2 可知,复合材料的主要相为 Ti、 Ti_2O 、HA 及 CaO,与宁聪琴^[16]等人得到的结果相似。在该反应中,钛相是未参与反应呈现出来的表面形貌, Ti_2O 相的生成主要是由于在真空烧结时,氧元素在 HA 相中的扩散,在 Ti 的空隙中原子浓度达到一定程度,生成 Ti_2O ,其他相也是钛粉与羟基磷灰石反应生成的。说明在烧结时,HA 和 Ti 发生了式(1)所示的化学反应。



而在本研究中, CeO_2 、 LaF_3 、 SrO 的含量较少,

所以通过 XRD 未检测到 CeO_2 、 LaF_3 、 SrO 存在。

2.3 稀土对 HA/Ti 复合材料力学性能的影响

图 3 为稀土对 HA/Ti 复合材料的抗压强度的影响,可看出稀土 CeO_2 、 LaF_3 、 SrO 的添加均能有效提高 HA/Ti 复合材料的抗压强度。加入 CeO_2 后,其抗压强度提高至 47 MPa,加入 SrO 后,其抗压强度提高至 40 MPa,均高于未添加任何稀土的 HA/Ti 复合材料 34 MPa 的抗压强度。而加入 0.3% 的 LaF_3 对复合材料抗压强度提高值最为显著,其抗压强度更是达到 91 MPa。加入稀土能明显改善 HA/Ti 复合材料抗压强度的主要原因有:第一,稀土元素作为有效的脱氧剂,可吸取复合材料中的氧,具有净化原始颗粒的界面,降低基体氧含量的作用,提高烧结体的烧结密度;第二,稀土可以减轻复合材料表面组织及不稳定性,提高其热稳定性,并且在复合材料中添加稀土元素可有效细化组织,与图 1 金相组织的大小相一致,结果表明,加上适量的稀土可以优化晶粒,提高原材料力学性能的抗压强度。

2.4 体外生物活性分析

图 4 为添加稀土前后复合材料在 SBF 溶液中浸泡 7 d 后形貌的 SEM 图像,由图 4 可知,HA/Ti 经 SBF 溶液浸泡 7 d 后,其表面会产生大量的磷灰石,表明其具有一定的生物活性。添加 CeO_2 和 SrO 后的复合材料表面未出现覆盖物,具体原因有待进一步分析,而 LaF_3 加入后,生成的颗粒沉积物覆盖了整个平面,进一步分析其物相,发现表面的覆盖物为羟基磷灰石(见图 5),这表明添加 LaF_3 后复合材料的生物活性得到进一步提高。根据图 2 中的 XRD 检测结果可知,经过烧结所形成的复合材

料中包含有 CaO 和 Ti_2O_3 等物相。氧化钙与 SBF 中的水会发生如下反应。



由于 Ca^{2+} 的存在,提高了 SBF 中 Ca^{2+} 的含量,从而使 Ca^{2+} 在复合材料表面达到过饱和,从而减少了形成磷灰石的临界尺寸所需要的最小自由能,从而有利于磷灰石的成核与生长。SBF 的 pH 值为 7.4,与人体组织相近,易于在表面生成 HA。宁聪琴^[16]等人研究表明,HA 的形成也与 CaO 的存在密切相关, Ca^{2+} 在水中反应生成,使 HA 临界晶核的自由能减少,有利于 HA 的形核生长。另外,在复合材料的表面上, Ca^{2+} 可以起到 HA 形核位点的作用,促进 HA 的进一步生成。HA/Ti 复合材料表面经仿生矿化后所生成的 HA 为球状,其原因可以用能量最低原则来解释,在 HA/Ti 复合材料的表层矿化早期会有 HA 核,而 HA 颗粒则会在固态表面继续生长。

在固体自由面上,其表面的能级明显增加,为了使表面的能级减小,HA 的形核更倾向于缩小表面,因此,HA 的形成呈现球形。

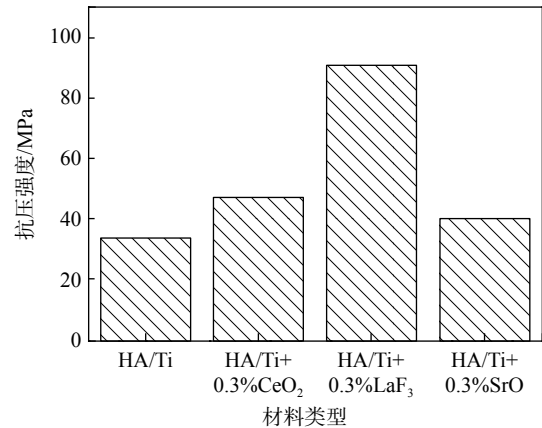
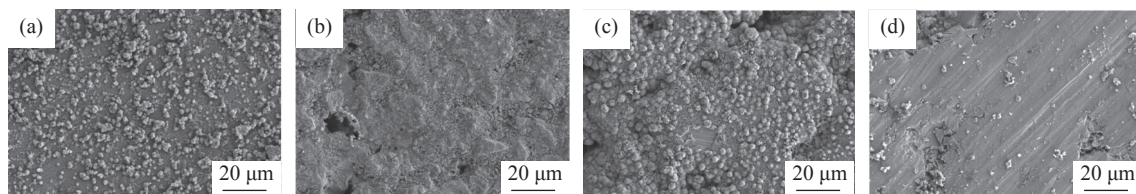


图3 稀土对复合材料抗压强度的影响
Fig. 3 Effect of rare earths on compressive strength of composite materials



(a)HA/Ti; (b)HA/Ti+0.3%CeO₂; (c)HA/Ti+0.3%LaF₃; (d)HA/Ti+0.3%SrO

图4 不同稀土增强复合材料在 SBF 溶液中浸泡 7 天后形貌的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of morphology of different rare earth reinforced composites after immersion in SBF solution for 7 days

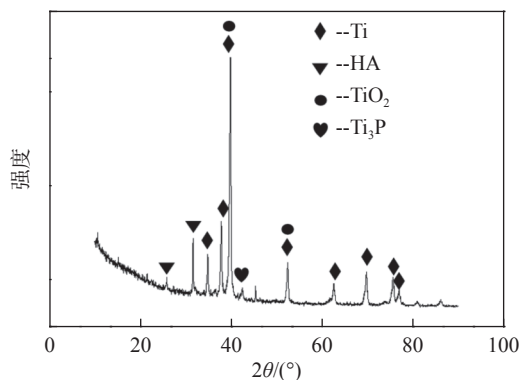


图5 加入 LaF_3 后的复合材料在 SBF 溶液中浸泡 7 天后的 XRD 谱

Fig. 5 XRD pattern of composite material after adding LaF_3 and soaking in SBF solution for 7 days

对于 LaF_3 添加进一步提高其生物活性的原因,主要是由于材料表面生成物中增加了 CaO 含量,在矿化的试验过程中,释放 Ca^{2+} 与 OH^- ,会增加 SBF 的离子浓度,可以促进 La-HA 的形核与长大,生成的 La-HA 仍沿基体析出。在 1 200 °C 烧结后,La-

HA/Ti 复合材料高温氧化严重,式(2)中生成的 Ti-OH 在 SBF 溶液中,有负电荷的离子会通过氢结合的方式被吸附到材料的表面。在库仑力的作用下,含正电荷的钙离子会被吸附到复合材料的表面。当这些被吸收的离子超出了形核的临界值,材料表面就会在 SBF 中吸收其他的离子,从而使表面的颗粒沉积物变得更多,使得表面颗粒沉积物均匀致密地覆盖在烧结体表面。

3 结论

采用粉末冶金方法将稀土元素加入 HA/Ti 复合材料中,制成了含稀土的 HA/Ti 复合材料。通过研究可以得到如下的结论:

1) 以 HA 和 Ti 为原料,在真空烧结炉中以 1 200 °C 烧结后,能够制备出反应产物含 Ti_2O_3 、 Ti_3P 和 CaO 等物相的复合材料。

2) 相比对照样 HA/Ti 的抗压强度 34 MPa,添加 CeO_2 、 LaF_3 、SrO 后均可使其抗压强度得到提升,

其值分别提升至 47、91 MPa 和 40 MPa, 其中添加 LaF₃ 对复合材料的抗压强度提高效果最佳。

后, 其生物活性反而下降。而加入 LaF₃ 后能进一步提高其生物活性。

3) 与 HA/Ti 复合材料相比, 加入 CeO₂ 和 SrO

参考文献

- [1] Hazwani M R, Lim L X, Lockman Z, *et al.* Fabrication of titanium-based alloys with bioactive surface oxide layer as biomedical implants: Opportunity and challenges[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32: 1–44.
- [2] Li F, Jiang X S, Shao Z Y, *et al.* Microstructure and mechanical properties of nano-carbon reinforced titanium matrix/hydroxyapatite biocomposites prepared by spark plasma sintering[J]. *Nanomaterials*, 2019, 8(9): 729.
- [3] Hindy A, Farahmand F, Tabatabaei F S. In vitro biological outcome of laser application for modification or processing of titanium dental implants[J]. *Lasers in Medical Science*, 2017, 32(5): 1197–1206.
- [4] Giner L, Mercadé M, Torrent S, *et al.* Double acid etching treatment of dental implants for enhanced biological properties[J]. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 2018, 16(2): 83–89.
- [5] Xia L, Xie Y, Fang B, *et al.* In situ modulation of crystallinity and nano-structures to enhance the stability and osseointegration of hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V implants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 711–720.
- [6] Harjit S, Sunpreet S, Chander P, *et al.* Experimental investigation and parametric optimization of HA-TiO₂ plasma spray coating on β -phase titanium alloy[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 3(28): 1340–1344.
- [7] Xie F X, Huang J B, Yang H, *et al.* Ti-10Mo/hydroxyapatite composites for orthopedic applications: Microstructure, mechanical properties and biological activity[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 29: 102887.
- [8] Arifin A, Sulong A B, Muhamad N, *et al.* Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy(HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: A review[J]. *Materials & Design*, 2014, 55(6): 165–175.
- [9] Egorov A, Smirnov V, Shvorneva L, *et al.* High-temperature hydroxyapatite-titanium interaction[J]. *Inorganic Materials*, 2010, 46: 168–171.
- [10] Zhang Guojun, Sun Yuanjun, Niu Rongmei, *et al.* The strengthening mechanism of rare earth lanthanum oxide doped molybdenum alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(12): 1926–1930.
(张国君, 孙院军, 牛荣梅, 等. 稀土氧化镧掺杂钼合金的强化机制研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(12): 1926–1930.)
- [11] Wang Bin, Liu Yong, Liu Yanbin, *et al.* Effects of LaH₂ and LaB₆ addition of microstructure and mechanical property of powder metallurgy Ti alloy[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2011, 16(1): 136–142.
(王斌, 刘咏, 刘延斌, 等. 稀土La对粉末冶金钛合金组织和力学性能的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2011, 16(1): 136–142.)
- [12] Tang Xia, Meng Yukun. Effect of different La contents in hydroxyapatite-coated Ti plate on cytocompatibility of attached cells[J]. *Acta Academiae Medicinae Militaris Tertiae*, 2011, 33(24): 2592–2595.
(唐霞, 孟玉坤. 钛表面羟基磷灰石涂层含镧量对附着细胞生物学性能的影响[J]. *第三军医大学学报*, 2011, 33(24): 2592–2595.)
- [13] Shao Zhenyi, Li Feng, Zhang Jianlin, *et al.* Research progress of various nano-materials reinforced and rare earth element doped Ti-HA composited[J]. *Metallic Functional Materials*, 2017, 24(2): 13–22.
(邵甄贻, 李峰, 张建林, 等. 稀土掺杂纳米相增强Ti-HA复合材料研究进展[J]. *金属功能材料*, 2017, 24(2): 13–22.)
- [14] Lü Ninglei. Fabrication of Sr-containing bioglass/HA composite and its solubility[D]. Changsha: Central South University, 2014.
(吕凝磊. 掺锶生物玻璃及其与羟基磷灰石复合材料的制备及溶解性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.)
- [15] Kokubo T, Takadama H. How useful is SBF in prediction in vivo bone bioactivity[J]. *Biomaterials*, 2006, 27: 2907–2915.
- [16] Ning Congqin, Zhou Yu, Huang Congchun, *et al.* In vivo bioactivity of Ti/HA biocomposited by powder metallurgy methods[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, 18(4): 879–884.
(宁聪琴, 周玉, 黄丛春, 等. 粉末冶金法制备Ti/HA生物复合材料的体内生物活性[J]. *无机材料学报*, 2003, 18(4): 879–884.)