

文章编号:1004-7220(2009)05-0326-07

· 人工关节摩擦学专栏 ·

人工关节改性材料的生物摩擦学研究

葛世荣, 王庆良

(中国矿业大学 材料科学与工程学院, 徐州 221116)

摘要: 目的 研究不同人工关节材料的改性技术及生物摩擦学性能,为新型人工关节设计提供可靠的技术与理论基础。方法 选用表面渗碳、微弧氧化和氮离子注入技术对钛合金表面进行改性,提高其耐磨损性能;超高分子量聚乙烯采用填充改性技术,制备了 UHMWPE/BHA、UHMWPE/NC 和 UHMWPE/VE 复合材料,通过提高 UHMWPE 关节假体的承载能力和蠕变抗力,降低其磨损率。结果 (1) 钛合金的表面改性可获得结合性能良好的表面陶瓷层,可有效提高钛合金的耐磨损性能。(2) 超高分子量聚乙烯的填充改性,可获得耐磨损性能良好的关节复合材料,有效减少超高分子量聚乙烯磨损颗粒的产生并降低其磨损颗粒引起的生物学反应。

关键词: 人工关节; 生物摩擦学; 钛合金; 超高分子量聚乙烯

中图分类号: R318.01 **文献标志码:** A

Investigation on the biotribology of the modified artificial joint materials

GE Shi-rong, WANG Qing-liang (College of Materials and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Objective The modification and biotribology of the different artificial joint materials were investigated in this paper. The purpose of these studies focused on providing the reliable technological and theoretical bases for the new typical artificial joint designs. **Method** Ti surface of Ti6Al4V alloy were modified by the surface carburizing, MAO and ion implantation. The aim was to increase the wear resistance. The filling modification technology was used to increase the loading capacity, creep resistance and wear resistance of UHMWPE. UHMWPE/BHA, UHMWPE/NC and UHMWPE/VE composites were prepared in this study. **Results** (1) The surface modification of titanium alloy may obtain the ceramic layer with a combination of good performance, which can effectively improve the wear resistance of titanium alloy. (2) The filling modification of UHMWPE can get some good wear-resistant joint composites. The wear particles and biological reaction were reduced effectively.

Key words: Artificial joint; Biotribology; Ti alloy; UHMWPE

人工关节置换术已成为重建人体疾病或创伤关节功能的主要方法,虽然人工关节的设计使用寿命较长,一般约为 20 年,但由于关节假体间的磨损问题没有得到很好的解决,致使部分关节置换达不到

设计要求,成为限制人工关节使用寿命的关键所在。因此,对人工关节生物摩擦学的研究,已成为摩擦学界和医学界长期共同关心的焦点问题。

人体天然关节具有良好的自润滑系统,能保持

收稿日期:2007-05-10; 修回日期:2007-08-27

基金项目:清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金(SKLTKF08A01);江苏省自然科学基金(BK2008005)。

作者简介:葛世荣(1963-)研究方向:生物材料及摩擦学。

通讯作者:葛世荣,教授, Tel: (0516)783590090; E-mail: gesr@cumt.edu.cn。

极低的摩擦状态,摩擦系数仅为 $0.001 \sim 0.01$ ^[1]。对大多数人来说,即使在很高的接触压力情况下,人体关节也能保证光滑运动 70 年以上。人工关节假体则是用人工材料制作的关节组件取代出现病变或损坏的天然关节,假体界面行为与生命介质的相容性差,关节植入体接触面的磨损必然存在。大量的临床医学研究已证实,人工关节的磨损是关节置换无菌性松动的重要原因之一,即磨损颗粒引起的局部界面骨溶解导致的假体无菌松动,是造成人工关节置换失败的主要原因^[2-4]。其临床意义不仅在于假体本身破坏所引起的机械性失败,还在于磨损可产生大量具有诱导假体周围骨溶解生物反应的颗粒物质。由此可见,提高人工关节服务寿命和使用可靠性的关键是植入体材料生物摩擦学性能的改进,这种改进涵盖两方面内容,即提高耐磨损性能(Increasing wear resistance)和降低磨损颗粒的生物学反应性(Decreasing bioreaction of wear particles)。以此为指导思想,针对人工关节“少磨损、低危害”目标,积极开展新型人工关节材料设计并综合考察其生物摩擦学性能,将有助于延长人工关节假体的使用寿命,降低摩擦学失效给假体置换者带来的痛苦或危险,这对于提高假体置换者的生命质量、推动我国的植入体制造产业的发展具有重要意义。

1 钛合金的表面改性

1.1 表面渗碳

实验选用 Ti6Al4V (TC4) 合金,符合 GB/T 13810 标准。渗碳前将钛合金加工成直径为 28 mm 的关节球,抛光表面粗糙度 $R_a = 0.05 \mu\text{m}$ 。采用气体渗碳工艺进行表面处理,制备出钛合金陶瓷关节头,抛光后表面粗糙度 $R_a = 0.2 \mu\text{m}$,见图 1。图 2 给出了钛合金和四种钛金属陶瓷表面的维氏硬度,可以看出,未渗碳钛合金的表面硬度为 341 HV,四种渗碳钛合金的硬度分别为 778 HV,614 HV,635 HV 和 734 HV,分别提高了 128%,80%,86% 和 115%。渗碳后硬度的提高主要是表面生成了碳化钛陶瓷层^[5],高硬度的碳化钛有效地强化了钛合金,提高了表面硬度,并且由于扩散层有一定的深度,对表面的强度起到了很好的支撑作用。

髓关节模拟磨损试验在 CUMT II 关节模拟器上进行,润滑油为 25% 的牛血清溶液,添加了质量分

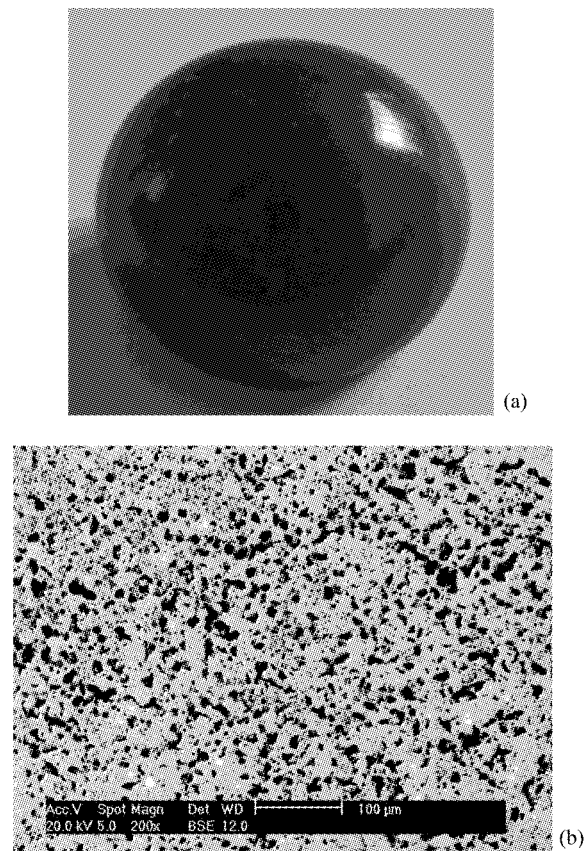


图 1 渗碳钛合金球及表面形貌 (a) 渗碳钛合金球; (b) 表面多孔碳化钛陶瓷层

Fig.1 Ball of cement and surface micrograph

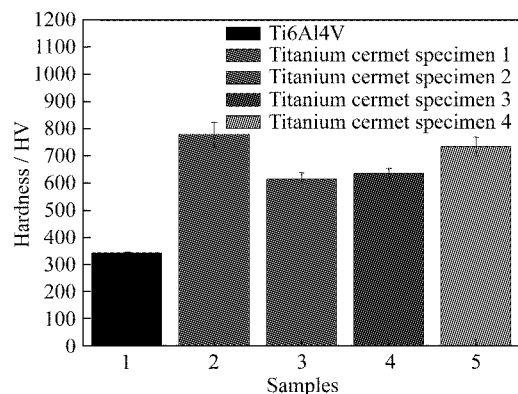


图 2 钛金属陶瓷表面维氏硬度

Fig.2 Micro-hardness of ceramic layer on the surface of Ti6Al4V

数为 1% 的叠氮钠 (NaN_3) 防腐剂。采用 Paul 循环载荷(符合 ISO 14242-1:2002 标准),动态载荷峰值 784 N,频率 1 Hz,试验温度 37°C 。运行周期 100 万

转,每10万转测试一次磨损质量。图3是UHMWPE关节臼与Ti6Al4V和钛金属陶瓷配副得到的磨损率以及部分文献中UHMWPE关节臼的磨损率^[6,7]。可以看出,UHMWPE关节臼与Ti6Al4V球头配副时的体积磨损高达 $280 \text{ mm}^3/10^6 \text{ cycles}$,而与钛金属陶瓷配副时的体积磨损率为 $98.5 \text{ mm}^3/10^6 \text{ cycles}$,低于 ZrO_2 陶瓷,与CoCrMo合金接近,表明钛金属陶瓷具有和陶瓷相同的摩擦学性能,同时可与医学上广泛使用的CoCrMo合金相媲美。

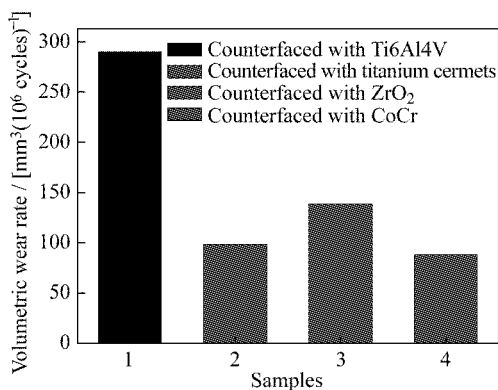


图3 UHMWPE 关节臼的体积磨损率

Fig.3 Volume wear rate for UHMWPE acetabular

1.2 微弧氧化

微弧氧化(MAO)技术可在一些有色金属及其合金表面生长一层与基体结合强度高、以合金氧化物为主体的陶瓷层^[8]。通过在电解液中引入钙、磷离子,对钛合金进行微弧氧化,可获得含钙、磷的多孔钛合金氧化陶瓷层。实验以Ti6Al4V钛合金为基体,棒材线切割后打磨抛光至 $R_a = 0.05 \mu\text{m}$ 。电解液由甘油磷酸钙、乙酸钙和去离子水按一定的比例配置而成,采用直流脉冲电源进行微弧氧化处理,反应时间10 min。

图4为钛合金微弧氧化后表面陶瓷膜的形貌特征。微弧氧化表面呈粗糙的多孔状结构,大小不一的微孔无规律地分布在熔融突起状陶瓷组织的中间位置或边缘,孔径尺寸约 $1 \sim 20 \mu\text{m}$,较大的孔中嵌有多个小孔,部分孔洞之间相互连通。分析表明^[9],该陶瓷层的主要物相为金红石型 TiO_2 ,同时富含钙和磷元素。图5为显微硬度测试结果,可以看出,微弧氧化后表面硬度提高了近3倍。

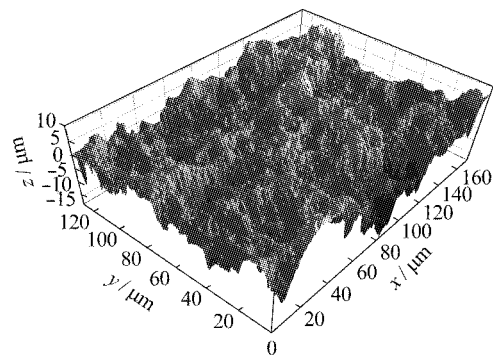
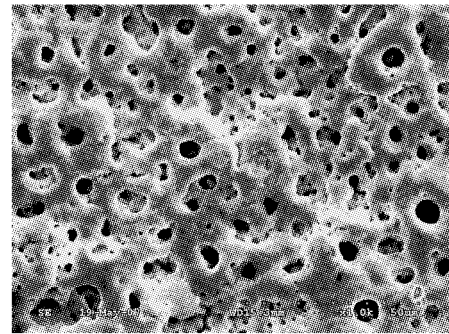


图4 微弧氧化层表面形貌和相应三维形貌

Fig.4 SEM and 3D-profile micrographs of MAO Ti6Al4V layer

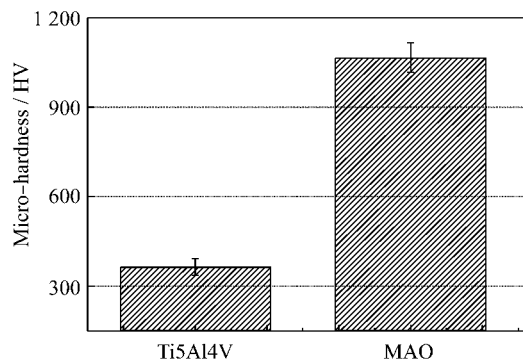


图5 Ti6Al4V合金和微弧氧化层的显微硬度

Fig.5 Micro-hardness of Ti6Al4V and MAO Ti6Al4V

图6为钛合金微弧氧化前后微动磨损形貌特征。微动摩擦副选用直径为5mm的 Si_3N_4 球,载荷为117.6 N,润滑条件为25%的牛血清,微动振幅分别为 $10 \mu\text{m}$ 和 $40 \mu\text{m}$,微动频率为1 Hz,循环次数43 200cycles。可以看到,钛合金表面微动磨损区出现了较深的微动剥落坑,见图6(a)和(c)。微弧氧化后合金的表面硬度大幅提高,微动磨损表面仅存

在被磨平的火山状突起, 见图 6(b) 和(d)。表明微弧氧化处理有效提高了钛合金的抗微动破坏能力。

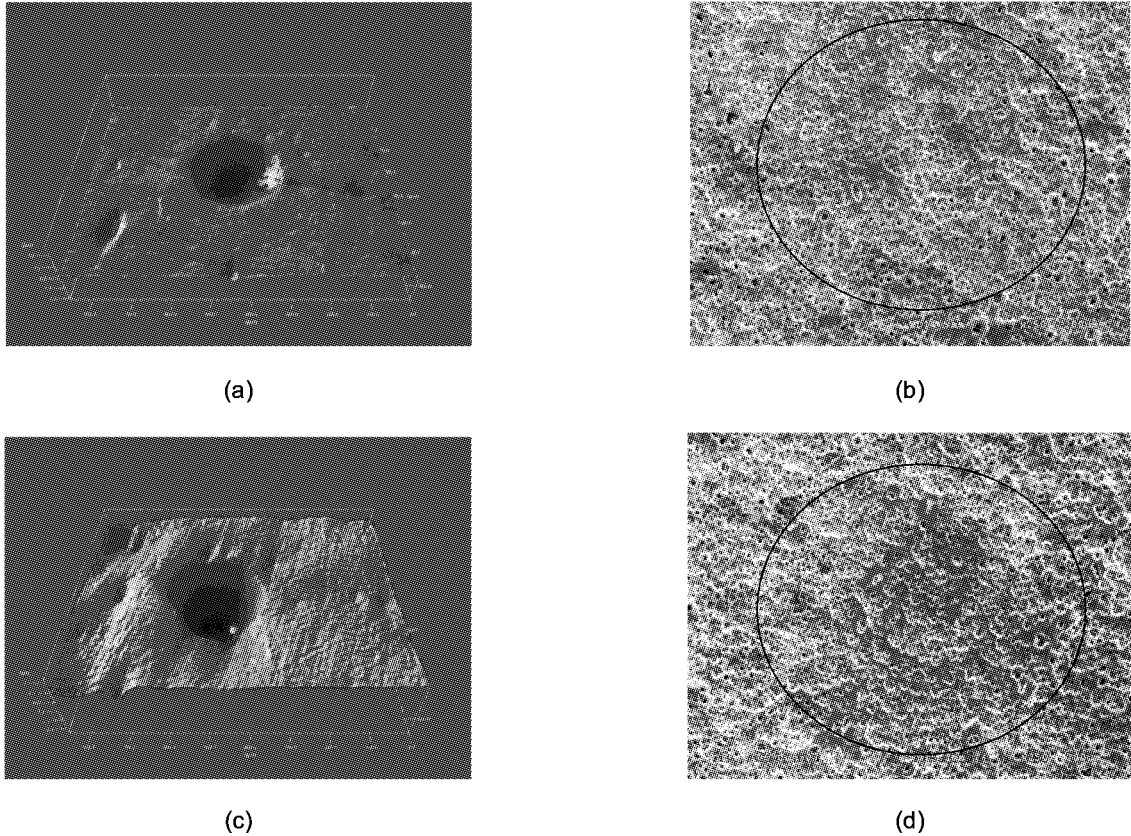


图 6 钛合金微弧氧化前后微动磨损形貌 (a) Ti6Al4V, 10 μm; (b) MAO, 10 μm; (c) Ti6Al4V, 40 μm; (d) MAO, 40 μm
 Fig.6 micrographs of the fretting wear scars for unmodified and MAO titanium alloys (a) Ti6Al4V, 10 μm; (b) MAO, 10 μm; (c) Ti6Al4V, 40 μm; (d) MAO, 40 μm

1.3 氮离子注入

氮离子注入可改善 Ti6Al4V 合金表面成分、组织结构, 进而提高其硬度及耐磨性能。将 Ti6Al4V 钛合金棒切割成 15 mm × 15 mm × 5 mm 的长方体, 抛光至表面粗糙度 $R_a = 0.05 \mu\text{m}$ 。采用常规离子注入技术 PBII 进行表面改性, 注入能量为 45 keV, 剂量为 $2.1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 。微动磨损在 CETR 微观多功能磨损实验机上进行, 采用球盘接触方式, 条件为干摩擦和牛血清润滑。Si₃N₄ 球直径 4mm, 载荷 49.6 N, 微动振幅为 100 μm, 频率 40Hz, 时间 25 小时^[10]。

图 7 为钛合金粒子注入前后在不同条件下微动磨损体积。干摩擦条件下, 氮离子注入钛合金的磨损体积下降了近 50%。同样, 氮离子注入也提高了牛血清润滑下的微动摩擦学性能, 耐磨性提高了

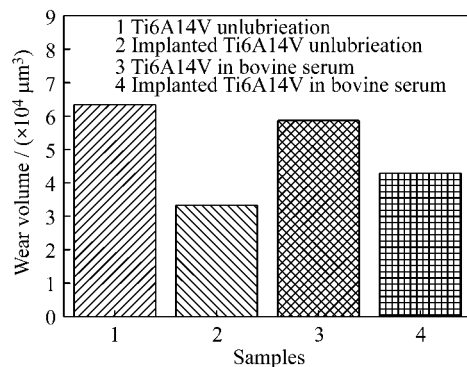


Fig.7 钛合金氮离子注入前后的微动磨损体积
 Fig.7 Wear volume for fretting wear test conducted in dry friction and bovine serum for unmodified and nitrogen implanted titanium alloys

37%。可见氮离子注入能有效提高钛合金在抗微动磨损的能力。图8为磨损斑表面的三维形貌照片。氮离子注入后的钛合金在干摩擦条件下的磨斑最为平整,微动损伤较轻,划痕也浅。结果表明,氮离子注入能强化钛合金表面,提高材料干摩擦条件下的微动磨损性能。牛血清润滑下的氮离子注入钛合金微动磨损表面出现了部分较为严重的划伤,表明氮离子注入提高钛合金的抗微动磨损能力与干摩擦条件下相比有所降低。

2 超高分子量聚乙烯填充改性

2.1 UHMWPE/BHA 复合材料

BHA (Bovine hydroxyapatite) 为牛骨羟基磷灰

石。实验选取新鲜去除软组织和骨髓的牛大腿骨,干燥后破碎成小块状。高压碱处理 30 min, 800℃ 下段烧成牛骨羟基磷灰石, 平均颗粒大小为 1.58 μm。复合材料制备前先将 BHA 粉体进行偶联剂处理, 按不同配比将偶联 BHA 与 UHMWPE 粉体混料后球磨 12 h。干燥后的复合粉体于 190℃、15 MPa 压力下模压成直径 28 mm 的关节窝样品^[11]。髌关节摩擦磨损实验中关节头为 CoCrMo 合金球, 直径 28 mm, 表面硬度和抗拉强度分别为 420 HB 和 890 MPa。实验条件为 25% 的小牛关节液润滑, 温度 (37 ± 1)℃, 频率为 1 Hz, 转数为 100 万转。施加载荷按照标准 ISO14242-1 执行, 动态载荷的峰值为 784 N。磨损颗粒的收集和分析按照 ISO17853 标准执行。

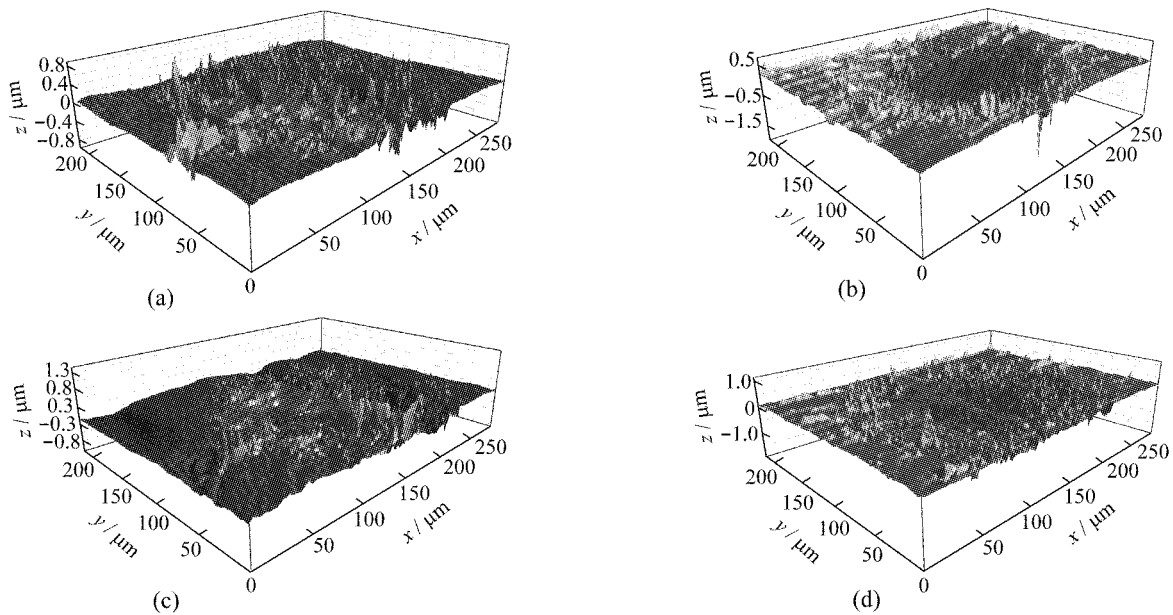


Fig. 8 钛合金氮离子注入前后的微动磨损三维形貌 (a) Ti6Al4V 干摩擦; (b) 离子注入 Ti6Al4V 干摩擦; (c) Ti6Al4V 牛血清润滑; (d) 离子注入 Ti6Al4V 牛血清润滑

Fig.8 3D-profile micrographs of the fretting scars (a)Ti6Al4V in dry friction, (b) implanted Ti6Al4V in dry friction, (c) Ti6Al4V in bovine serum lubrication and (d) implanted Ti6Al4V in bovine serum lubrication

图9(a)给出了UHMWPE/BHA复合关节材料的显微硬度测试结果,实验压力0.05N,保压时间20s。可以看到,BHA粉体可明显改善UHMWPE的表面硬度,且硬度随BHA含量的增加而提高。图9(b)给出了纯UHMWPE及其复合材料关节窝的磨损率。可以看出,添加BHA粉体可改善UHMWPE的抗磨损性能,其磨损率基本随BHA含量的增加而

下降。当BHA含量低于30wt%时,UHMWPE/BHA复合材料的磨损率下降趋势较为明显,相对于纯UHMWPE的磨损率下降近55%。当BHA含量高于30wt%后,磨损率的变化趋于平缓,含40wt%BHA粉体复合材料的磨损率下降只比30wt%低约3%左右。考虑到粉体与UHMWPE的结合及颗粒的分散性,添加低于30wt%的BHA粉体较为合适。

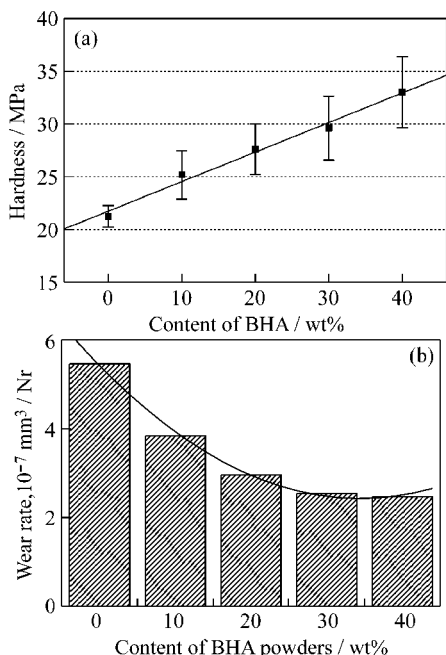


图9 UHMWPE/BHA 复合关节材料的硬度 (a) 及磨损率 (b)
 Fig.9 Hardness (a) and wear rate (b) for UHMWPE/BHA composites

磨损颗粒的分布测试结果见图 10。随 BHA 粉体含量的增加,直径小于 $10 \mu\text{m}$ 的磨损颗粒百分比降低,直径大于 $10 \mu\text{m}$ 的磨损颗粒百分比增大,纯 UHMWPE 的 D50 约为 $25.4 \mu\text{m}$,而 BHA20wt%/UHMWPE 复合材料的 D50 提高到 $34.1 \mu\text{m}$ 。可见,随 BHA 粉体含量的增加,磨损颗粒的尺寸分布明显扩大,平均磨粒尺寸增大。

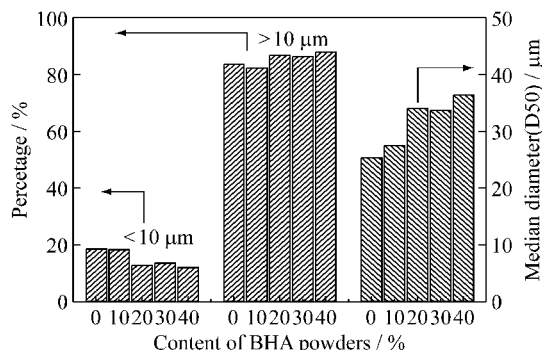


图10 UHMWPE/BHA 复合关节材料的磨损颗粒分布
 Fig.10 Distribution of the wear particles for UHMWPE/BHA composites

2.2 UHMWPE/NC 复合材料

天然珊瑚(Nature coral,简称 NC)人工骨具有良好的生物相容性,安全无毒和无致热原^[12,13]。实验把大块的 NC 破碎成小块,次氯酸钠溶液(10%)浸泡 2 h 后,超声波清洗真空干燥 8 h,粉碎过 200 目。用高压碱对 NC 颗粒处理 30 min,清洗真空干燥 12 h 后备用。UHMWPE/NC 复合材料制备同 UHMWPE/BHA 复合材料。

图 11(a)为复合材料的维氏硬度与 NC 的含量关系曲线^[14]。可以看出,随着 NC 添加量的增加,材料的维氏硬度增大,NC 含量为 30% 时,表面硬度最大提高了 84%,表面硬度的提高缘于硬质 NC 粉末偶联处理后与 UHMWPE 的结合对复合材料的增强作用,随着 NC 添加量的增多,这种增强作用愈明显。图 11(b)为纯 UHMWPE/NC 填充复合髋臼试验运转 100 万转后的质量磨损率。随 NC 填充量的增加,复合髋臼的磨损率基本呈下降趋势,30% NC 复合材料的磨损率为 $60.94 \times 10^{-6} \text{ mg/cycle}$,比纯 UHMWPE 降低近 70%。可见,NC 填充改性 UHMWPE 关节材料可获得耐磨性能良好的复合关节材料。

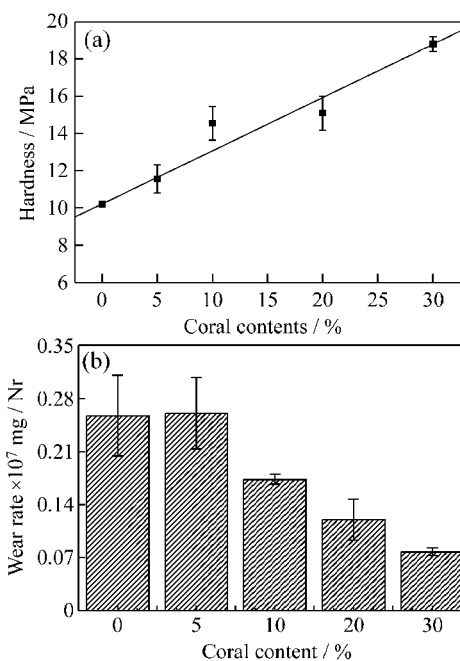


图11 UHMWPE/BHA 复合关节材料的硬度 (a) 及磨损率 (b)
 Fig.11 Hardness (a) and wear rate (b) for UHMWPE/NC composites

2.3 UHMWPE/ V_E 复合材料

以天然维生素 E 为填料,采用模压成型法制备出 UHMWPE/ V_E 复合材料,并对其进行 γ -射线辐照交联处理,得到抗氧化和耐磨损的 UHMWPE/ V_E 新型人工关节材料。首先,将适量维生素 E ($V_E > 98\%$) 加入到 UHMWPE 粉末中,球磨混合 8h, 获得质量分数为 5% 的 UHMWPE/ V_E 混合粉末;然后将 UHMWPE 粉末加入 UHMWPE/ V_E 混合粉末中,继续球磨混合,将混合粉末中 V_E 的浓度降低至所需要的掺杂量。采用低真空环境模压成型法制备出 UHMWPE/ V_E 复合材料,以 ^{60}Co 作为 γ -射线源,在室温、空气条件下进行 γ -射线辐照,辐照剂量为 100kGy,辐照剂量率为 $5\text{kGy}\cdot\text{h}^{-1}$,髌关节模拟磨损试验条件同 UHMWPE/BHA 复合材料。

图 12 为未辐照、辐照交联和 V_E 掺杂 (0.1wt%) 辐照交联 UHMWPE 髌臼阶段磨损量变化曲线。在 0~20 万转,磨损率呈上升趋势,到 20 万转时磨损率达到最大,随后磨损率有下降趋势并逐渐趋于平稳。不同转数 V_E 掺杂 (0.1wt%) 辐照交联 UHMWPE 髌臼具有最低磨损失重,表明其抗磨损性最好。表 1 给出了三种 UHMWPE 髌臼的临床磨损

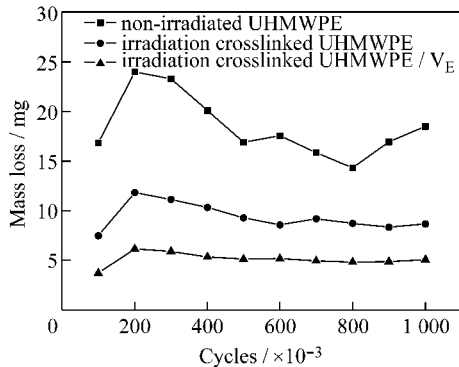


图 12 三种 UHMWPE 髌臼的阶段磨损量曲线
Fig.12 Step wear mass loss of three types UHMWPE acetabular

表 1 三种 UHMWPE 髌臼的临床磨损率和磨损因数
Tab.1 Wear rate of three types UHMWPE acetabular

实验样品	磨损率 ($\text{mm}^3/10^6\text{cycles}$)	临床磨损率 (mm/year)	磨损因数 (mm^3/Nm)
纯 UHMWPE	171.82	0.372	8.09
辐照交联 UHMWPE	93.48	0.188	4.07
辐照交联 UHMWPE/ V_E	46.81	0.099	2.18

率和磨损因数,辐照交联 UHMWPE/ V_E 髌臼的临床磨损率和磨损因数都显著降低,因而其临床使用寿命将显著提高。

3 结论

金属关节头的陶瓷化,可综合金属和陶瓷材料的良好性能,获得使用性能优于单组分材料的新型人工关节材料;UHMWPE 复合材料及表面交联处理可有效提高 UHMWPE 关节材料的耐磨性能。这类新型“少磨损、低危害”关节材料的设计及生物摩擦学的研究,不仅有助于提高假体置换者的生命质量、延长人工关节假体的使用寿命,而且对于新型人工关节设计具有重要的技术意义。因此,依据上述研究成果,本文提出如图 13 所示的新型人工关节设计思路,相信这种“少磨损、低危害”的人工关节将有助于解决目前临床上存在的无菌性松动问题。

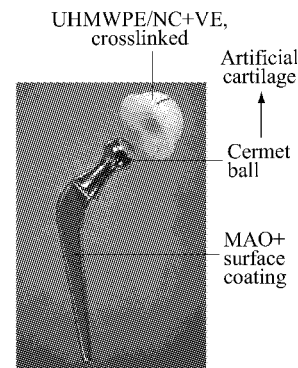


图 13 新型人工关节材料及设计
Fig.13 Material and design of new typical artificial joint

参考文献:

- [1] Michael J F, Bettina M B. Biotribology: friction, wear, and lubrication of natural synovial joints [J]. Lubrication Science, 1997, 9(3): 255-271.
- [2] McGee M.A, Howie D W. The role of polyethylene wear in joint failure [J]. Proc Instn Mech Engrs, Past H, 1997, 211: 65-72.
- [3] Kobayashi A, Bonfield W, Kadova Y, et al. Size and shape of particulate polyethylene wear debris in total joint replacements [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 1997, 211: 11-15.

(下转第 343 页)