

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.08.020

PEEK-FC30 配副多种医用合金的生物摩擦学性能

辛骅, 牛昭予, 陈棋棋, 张泰, 王云飞, 梁海涛

(陕西科技大学机电工程学院, 西安 710021)

摘要: 聚四氟乙烯、碳纤维和石墨烯复合增强型聚醚醚酮(PEEK-FC30)作为潜在的人工关节摩擦副,其生物摩擦学特性有待进一步探究。在小牛血清润滑条件下评估 PEEK-FC30 配副四种常用医用合金[钴基合金 21 (S21)、钴基合金 22 (S22)、不锈钢(316L)和钛合金(TC4)]的摩擦学特性。此外,探讨了金属表面粗糙度与硬度对聚合物配副磨损量与磨损机理的潜在影响。研究发现,金属表面粗糙度和金属表面硬度对 PEEK-FC30 磨损量均无显著影响。PEEK-FC30 配副四种金属均存在多向划痕、凹坑和基体塑性变形等现象,这表明其主要磨损机制为纤维脱落、断裂及三体颗粒导致的磨粒磨损。此外,四种金属均产生了质量损失,其中 TC4 氧化膜由于脆性导致其磨损量显著。四种金属表面均存在着多向划痕,未发现聚合物转移层。总体而言,钴基合金的硬度较大、耐划伤及耐腐蚀性能高,配副 PEEK-FC30 时的摩擦学性能更优异,具有作为人工关节摩擦副材料的潜力。

关键词: 聚四氟乙烯、碳纤维和石墨烯复合增强型聚醚醚酮;生物摩擦学;粗糙度;硬度;磨损因子

中图分类号: TH14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)08-0127-07

Bio-tribological Properties of PEEK-FC30 Mating with Different Medical Alloys

Xin Hua, Niu Zhaoyu, Chen Qiqi, Zhang Tai, Wang Yunfei, Liang Haitao

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract : Polytetrafluoroethylene, carbon fiber and graphene composite reinforced polyether-ether-ketone (PEEK-FC30) is a potential friction pair for artificial joints, and its biological tribological properties need to be further investigated. The tribological properties of PEEK-FC30 mating with four common medical alloys [Stellite 21 (S21), Stellite 22 (S22), Stainless steel (316L) and Titanium alloy (TC4)] were evaluated under the condition of bo-vine serum lubrication. In addition, the potential effects of metal surface roughness and hardness on the wear amount and wear mechanism of polymer pairs were discussed. It is found that the surface roughness and surface hardness of metal have no significant effect on the wear amount of PEEK-FC30. The four metals of PEEK-FC30 are all characterized by multi-directional scratches, pits, and plastic deformation of matrix, which indicate that the main wear mechanism is fiber shedding and fracture, and abrasive wear causes by third-body debris. In addition, all the four metals have mass loss, and the brittleness of TC4 oxide film leads to significant wear. Multi-directional scratches are found on the metal surface without the formation of polymer transfer film. In general, cobalt-based alloy has high hardness, scratch resistance and corrosion resistance and has better tribological properties when paired with PEEK-FC30, which has the potential to be used as friction pair materials for artificial joints.

Keywords : polytetrafluoroethylene, carbon fiber and graphene composite reinforced polyether-ether-ketone ; biological tribology ; roughness ; hardness ; wear factor

就当代人工关节假体设计而言,“金属-聚合物”摩擦副的应用最为广泛。常用的聚合物材料包括

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)和聚醚醚酮(PEEK),人工关节产品有 Vanguard® 膝关节、

基金项目: 陕西省自然科学基金项目(2020-JQ-728)

通信作者: 辛骅, 博士, 副教授, 主要研究方向为生物摩擦学、聚醚醚酮医用聚合物的应用

收稿日期: 2023-05-07

引用格式: 辛骅, 牛昭予, 陈棋棋, 等. PEEK-FC30 配副多种医用合金的生物摩擦学性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8): 127-133.

Xin Hua, Niu Zhaoyu, Chen Qiqi, et al. Bio-tribological properties of PEEK-FC30 mating with different medical alloys[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 127-133.

NuNec®颈椎关节等。体外细胞实验已证明,PEEK 较 PE-UHMW 具有更优异的生物相容性,磨损颗粒引起的无菌松动和假体过早失效风险更小^[1-2]。此外,PEEK 的弹性模量更接近皮质骨模量(18 GPa),能有效降低应力屏蔽现象^[3],但作为关节假体摩擦副时,其耐磨性能有待进一步提高。

国内外学者采用生物相容的碳纤维、石墨烯、聚四氟乙烯(PTFE)等分别或共同填充 PEEK 基体,力求进一步提高其力学与摩擦学性能。Scholes 等^[4]采用标准“销-盘”式对 PEEK 和碳纤维增强 PEEK (CFR-PEEK)分别进行了自配副试验,结果表明 CFR-PEEK 的磨损率比 PEEK 要低一到两个数量级。Grupp 等^[5]采用关节模拟机进行试验也得到类似结果。李学等^[6]在干摩擦条件下对 PTFE 增强型 PEEK 进行了摩擦磨损性能测定,结果发现其摩擦系数更低,耐磨性更优异。张蕾^[7]对 PEEK 及其复合材料进行了自配副试验,结果表明质量分数分别为 10% 碳纤维、10% PTFE 和 10% 石墨烯复合增强型 PEEK (PEEK-FC30)的磨损因子明显低于 PEEK 和玻璃纤维增强型 PEEK。填充的碳纤维可提高 PEEK 的耐磨性及硬度,石墨烯和 PTFE 的自润滑特性可起到减少摩擦的作用^[6,8]。目前,学者们对 PEEK-FC30 的摩擦学性能研究仍处于初始阶段,该材料与常用金属配副在生物介质下的磨损性能及磨损机制鲜有报道。笔者对 PEEK-FC30 与四种不同合金材料[Co 基合金 21 (S21), Co 基合金 22 (S22)、不锈钢(316L)和钛合金(TC4)]的摩擦学性能进行了系统的评估与探究,所有配副组合均在牛血清润滑条件下采用标准“销-盘”接触形式进行磨损评估。此外,还探讨了金属表面质量(硬度和粗糙度)对 PEEK-FC30 磨损机理及磨损量的潜在影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

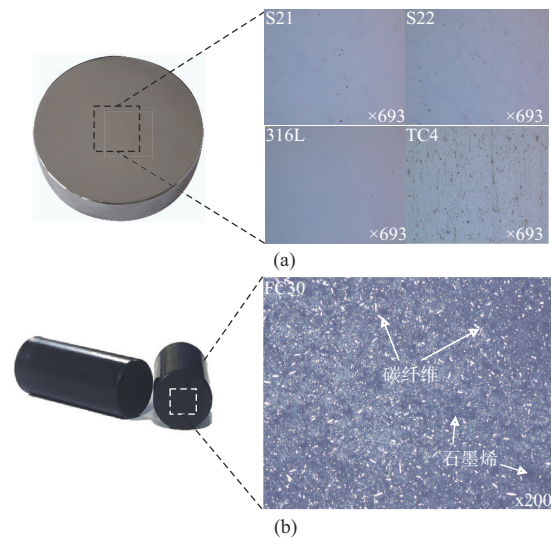
医用合金由宝鸡腾宇钛业公司提供,包括 Mo 含量不同的两种 Co 基合金(S21, S22),316L 和 TC4。制备直径为 40 mm,厚度为 10 mm 的金属圆盘,并进行抛光处理。合金的元素含量和初始表面形貌见表 1 和图 1a。

PEEK-FC30 圆柱销由上海超聚新材料科技公司提供,直径为 6 mm,高为 15 mm。PEEK-FC30 的初始表面形貌如图 1b 所示,无明显加工痕迹,较为平整。利用光学显微镜放大 200 倍可观察到其表面

存在细长状的碳纤维以及黑色片状的石墨烯聚集区。为避免边界接触,所有销的端面制备 0.2 mm 的倒角。

表 1 合金元素质量分数

试样	Co	Cr	Mo	Fe	Ni	Si	C	Mn	Ti	Al	V	O	N
S21	>58.75	28.0	5.5	<3.0	3.0	<1.5	0.25	-	-	-	-	-	-
S22	>53.2	28.0	12.0	<3.0	1.5	<2.0	0.30	-	-	-	-	-	-
316L	<0.5	18	2.5	>66.25	11	1.0	0.05	0.7	-	-	-	-	-
TC4	-	-	-	<0.3	-	-	<0.08	-	>89.54	6	4	<0.02	<0.06



a—合金盘;b—PEEK-FC30 销

图 1 合金盘和 PEEK-FC30 销表面初始形貌

1.2 磨损试验

按照 ASTM F732-2011^[9],采用多工位销-盘摩擦试验机(BiotribPOD-M732 型,上海 Orthotek 实验室)进行摩擦学评估,如图 2 所示。销保持静止,盘做半径为 5 mm 的偏心圆周运动;采用 4 MPa 静态载荷,运动频率为 1 Hz,磨损实验持续 2 百万次循环(MC),滑移距离约为 62 800 m。每组配副用 3 个试验样件,采用称重测量法求得材料的磨损量并根据公式(2)计算平均磨损因子 k 。笔者采用烘干法代替传统的负载浸泡法来控制聚合物因吸水而导致的质量变化影响,具体操作是将 PEEK-FC30 销放入鼓风干燥箱中在 90 °C 下烘干 48 h。依据 ISO 18192-1-2011 标准^[10]对样品进行清洗,并在 0.25MC, 0.5MC, 1.0MC, 1.5MC, 2.0MC 称重记录重量。

$$\Delta v = \Delta m / \rho \quad (1)$$

$$k = \Delta v / (F \cdot S) \quad (2)$$

式中: Δm 为磨损过程中产生的质量损失,mg; ρ 为PEEK-FC30销密度^[8], 1.45 mg/mm^3 ; Δv 为磨损过程中产生的体积损失, mm^3 ; F 为试验载荷,N; S 为滑动距离,m。

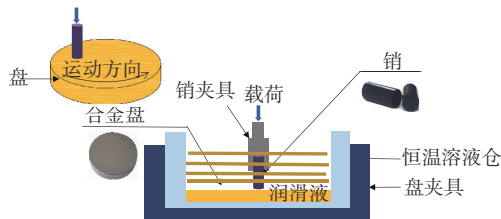


图2 销-盘试验台原理图

为更好模拟体内润滑环境,依据ISO 18192-1-2011标准^[10]调配蛋白浓度为 20 g/L 的小牛血清润滑液。量取 100 mg/L 的庆大霉素和 25 mg/L 的两性霉素B作为消毒剂添加至溶液,再添加 20 mol/L 的乙二胺四乙酸(EDTA)以减少磷酸钙在摩擦面之间的沉淀。为防止试验过程中蛋白质变质,每 0.25 MC 更换一次润滑液^[11]。

1.3 表面表征

磨损试验前,测量金属盘的表面硬度:使用维氏硬度计(HV-1000 A型,莱州华银试验仪器有限公司),在每个样件表面随机取10个点,计算平均值和标准差。使用接触式粗糙度测量仪(M300C型,德国埃斯林根马尔公司)测量金属盘的表面粗糙度;取样长度为 4 mm ,截波长度为 0.8 mm ,在样件中心重复测量10次。

磨损试验过程中,采用超景深显微镜(DSX510型,日本新宿奥林巴斯株式会社)观察其磨损区域全貌,分析磨损演化进程。通过配备能谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM)(VEGA3 II XMUSEM-EDS型,捷克布尔诺泰思肯股份有限公司)探究样件的磨损形貌特征并揭示其潜在磨损机理。

1.4 统计分析

所有数据采用Sigmaplot11.0统计学分析软件进行分析。采用单因素方差分析法对磨损结果进行计算, p 值若小于 0.05 则表示两者之间存在显著差异。采用误差棒表示标准差进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 表面硬度与粗糙度

图3为四种医用合金表面硬度。如图3所示,两种Co基合金表面硬度最大,TC4次之,316L表面硬度最小。S22的硬度略大于S21的硬度,其主要

原因是Mo元素的含量较高。Mo有固溶强化的作用,Mo含量高的S22会形成新的金属间化合物 Co_7Mo_6 ^[12]。此外,Mo含量的提升能够增强金属的耐腐蚀性,所以通常Co基合金的耐蚀性比TC4,316L更优越^[13-14]。

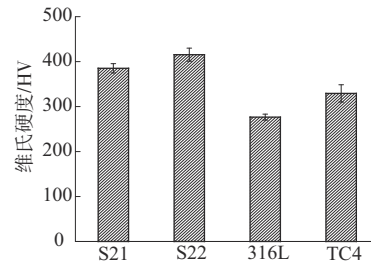


图3 四种医用合金表面硬度

表2为金属盘表面粗糙度变化情况。如表2所示,金属表面粗糙度随着磨损的进程而变化。S21及S22的初始表面粗糙度均大于316L和TC4且具有统计学差异($p < 0.05$)。经2MC磨损试验,金属盘的表面粗糙度普遍增大。在PEEK及CFR-PEEK配副Co基合金的“销-盘”试验中也出现了类似现象^[15]。虽然316L和TC4有着最小的表面初始粗糙度,但经过1MC后,这两种合金的表面粗糙度显著增加,Co基合金相比于316L和TC4在1MC后表面粗糙度变化相对较小。这是由于不同材料的硬度差异所致。由图3可知,Co基合金的表面硬度较大,耐划伤性更佳,这使Co基合金配副PEEK-FC30时表面粗糙度变化小。而316L的表面硬度低,在配副PEEK-FC30时更易出现划痕,且磨损过程中产生的碎屑会进一步划伤316L表面,使其粗糙度显著增加。TC4在1MC后呈现出最大的表面粗糙度,这是由于TC4的耐腐蚀性差^[16],TC4的硬度虽大于316L,但在小牛血清润滑液中,TC4的Ti元素与氧气反应会形成 TiO_2 薄膜,该氧化膜脆性大且与基体结合强度低^[17],使得TC4表面不断被腐蚀磨损。

表2 不同金属盘表面粗糙度变化情况

材料	参数/ μm	0MC	1MC	2MC
S21	R_a	0.038 ± 0.003	0.050 ± 0.005	0.065 ± 0.005
	R_z	0.250 ± 0.014	0.626 ± 0.181	0.622 ± 0.220
	R_q	0.038 ± 0.002	0.052 ± 0.006	0.068 ± 0.006
S22	R_z	0.255 ± 0.028	0.400 ± 0.076	0.546 ± 0.126
	R_a	0.027 ± 0.002	0.073 ± 0.005	0.117 ± 0.013
	R_z	0.190 ± 0.028	0.601 ± 0.115	0.871 ± 0.100
316L	R_a	0.026 ± 0.001	0.171 ± 0.027	0.386 ± 0.039
	R_z	0.273 ± 0.036	0.970 ± 0.558	1.691 ± 0.180
	R_q			
TC4	R_a			
	R_z			
	R_q			

注: R_a 为取样长度内轮廓偏距绝对值的算术平均值; R_z 为取样长度内5个最高峰顶线的均值与5个最低谷底线的均值之和。

2.2 PEEK-FC30 磨损形貌

为观察阶段性PEEK-FC30磨损形貌的变化和磨损演化过程,在0.5MC,1MC和2MC后进行表面形貌观测。图4为0.5MC后PEEK-FC30销表面磨损形貌,如图4所示,0.5MC后四种销表面形貌基本相同,同时存在抛光区和边缘区。抛光区发现纤维断裂,边缘区可见大量的纤维断裂和明显的纤维脱落,这是由于边缘区面临更大的剪切应力。

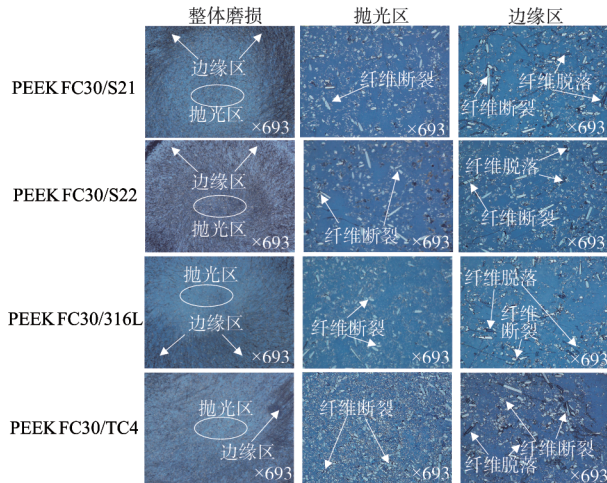


图4 0.5MC后PEEK-FC30销表面磨损形貌

图5为PEEK-FC30/S21的表面磨损形貌。如图5所示,随着磨损的进程,PEEK-FC30/S21纤维脱落现象加剧,表面发现大量凹坑,且边缘区存在明显的基体塑性变形。此外,磨损表面发现大量多向划痕,这归结于断裂脱落的纤维夹杂在接触表面造成三体磨粒磨损。随着磨损的进程,2MC后的PEEK-FC30/S21磨损表面凹坑和基体塑性变形现象更为显著。

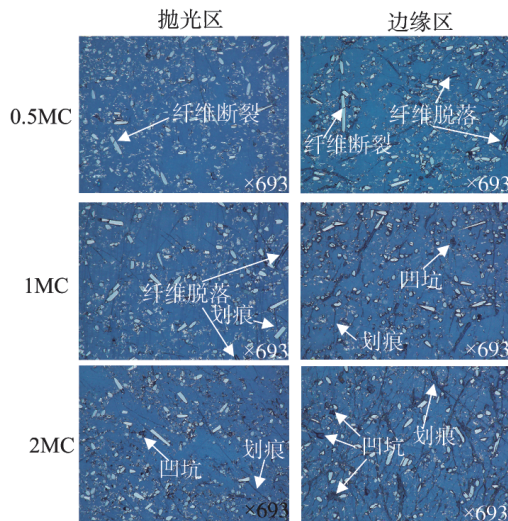
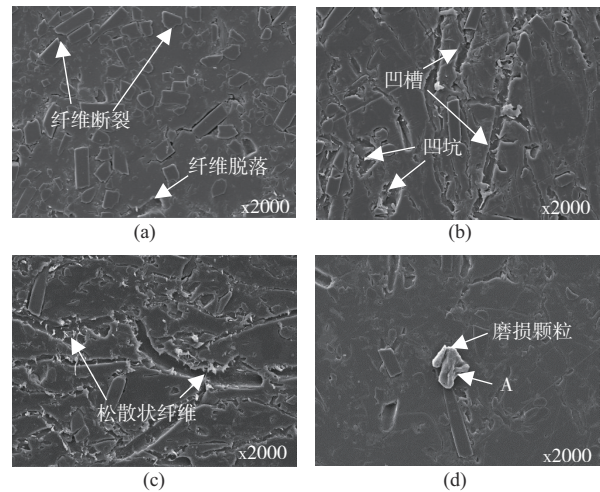


图5 PEEK-FC30/S21的表面磨损形貌

为更加清晰观察PEEK-FC30的磨损表面并判断其磨损机理,2MC后利用SEM对PEEK-FC30表面进行了观察(图6)。如图6a所示,磨损表面的中心区存在大量的纤维断裂和脱落,这是由于运动过程中当纤维受到对应突出区域的冲击时,纤维会发生断裂和脱落,脱落的纤维夹杂在接触区域,随着圆形运动轨迹不断划伤基体和合金配副。现有研究发现PEEK-FC30自配副^[8]时,其磨损表面主要包括鱼鳞状伤痕、纤维断裂和脱落,而本研究并未发现微观鱼鳞状伤痕。

由图6b可见磨损表面的边缘区存在由纤维脱落引起的长条状凹槽以及不规则形状的凹坑,这些凹坑的形成可能是在纤维脱落后,该区域受到挤压和剪切的双重作用,从而产生了微观塑性形变。虽然PE-UHMW配副合金时也发现了凹坑,但其所呈现的点状是由于表面黏着磨损引起的^[18]。由图6c可见,长条状的凹槽边缘存在少许的松散状纤维,说明该区域存在微观黏着磨损的倾向。此外,表面存在着由溶液沉淀、磨屑形成的磨损颗粒(图6d和表3),Ca元素的发现表明在牛血清中添加的EDTA并未完全阻止磷酸钙的沉淀,这种现象在PE-UHMW配副合金时中也同样存在^[18]。此外,当配副TC4时,PEEK-FC30的磨损中心区发现了磨屑堆积的现象(图7)。该区域充斥大量Ti元素,表示金属碎屑黏附在该区。



a—磨损中心区域;b—磨损边缘区域;

c—磨损表面松散状纤维;d—磨损表面磨损颗粒

图6 PEEK-FC30/S21的表面磨损形貌

表3 图6、图7中标记磨屑A,B元素质量分数 %

区域	Ca	K	Fe	Na	C	Ti	V	O
A	11.54	4.46	2.94	26.94	/	/	/	54.12
B	/	/	/	/	38.29	42.05	1.20	18.46

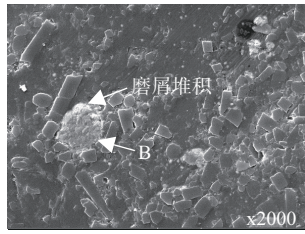
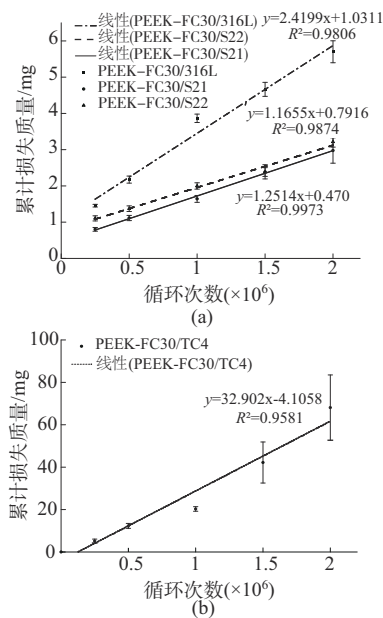


图7 PEEK-FC30/TC4的表面磨损形貌

2.3 PEEK-FC30 磨损量及磨损因子

PEEK-FC30 销的累积损失质量如图8所示。由于 TC4 配副的 PEEK-FC30 磨损量过大,故单独列出。由图8a可知, S21, S22 和 316L 配副 PEEK-FC30 在 0.25MC 后磨损量斜率均有明显下降,且 0.25MC 之后三组配副的线性拟合度较好,故推断三组配副的稳定磨损阶段在 0.25MC 之后,跑合阶段在 0.25MC 之前。相比之下,自配副 PEEK-FC30^[8] 的跑合阶段为 0.75MC 前。由图8b可知, TC4 配副的 PEEK-FC30 相较于其它三种组合,磨损量高出一个数量级。该组合无明显跑合阶段,且在 1MC 之后该组合的磨损量斜率显著上升。在其他学者 10MC 的试验中^[19], PEEK 配副 TC4 在 5MC 后由于磨损剧烈导致无法完成 10 MC,进一步说明了 TC4 的耐磨性差。2 MC 后, S21, S22, 316L 和 TC4 配副 PEEK-FC30 销的累积磨损量分别为 (2.977 ± 0.350) , (3.217 ± 0.146) , (5.701 ± 0.302) mg 和 (68.104 ± 15.394) mg。

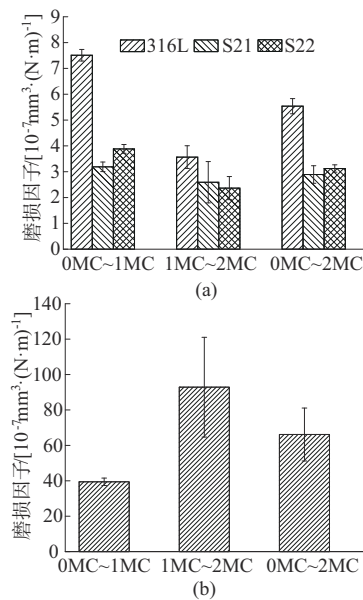
图9为 PEEK-FC30 销配副不同金属盘的磨损



a—S21, S22 和 316L 配副 PEEK-FC30; b—TC4 配副的 PEEK-FC30

图8 PEEK-FC30 销配副不同金属盘的累积质量损失

因子。由图9可知,在前 1 MC 阶段, 316L 配副 PEEK-FC30 的磨损因子 $[(7.509 \pm 0.225) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})]$ 远大于 Co 基合金组合 $[(p<0.05)$, S21 配副 PEEK-FC30 的磨损因子为 $(3.19 \pm 0.184) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, S22 配副 PEEK-FC30 的磨损因子为 $(3.883 \pm 0.171) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})]$ 。在 1MC~2MC 阶段, 316L 配副 PEEK-FC30 的磨损因子 $[(3.566 \pm 0.439) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})]$ 相比前 1 MC 有大幅度的降低(约为前 1 MC 的 47.5%), S21 和 S22 所配副的 PEEK-FC30 在此阶段的磨损因子分别为 $[(2.592 \pm 0.801) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})]$ 和 $[(2.366 \pm 0.448) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})]$ ($p>0.05$), 相比前 1MC 减小幅度较低(分别约为前 1MC 的 81.3% 和 60.2%)。TC4 配副 PEEK-FC30 的磨损因子在所有阶段均大于其它三种组合 ($p<0.05$), 且该组合在 1MC~2MC 的磨损因子 $[(9.287 \pm 2.817) \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})]$ 相比前 1MC $[(3.943 \pm 0.209) \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})]$ 不仅未降低, 反而呈现大幅度增长(约 2.36 倍)。这是由于 TC4 表面氧化膜抗剪切性差, 在小牛血清润滑液中, 该氧化膜易在圆周摩擦运动下破裂脱落, 导致底层金属进一步腐蚀, 磨损与腐蚀相互影响相互促进, 使得 TC4 表面粗糙度急剧增加, 且在磨损过程中 TC4 产生的金属碎屑和 PEEK-FC30 产生的碳纤维碎屑夹杂在磨损表面, 从而形成三体磨粒磨损, 导致 TC4 磨损量加剧。



a—S21, S22 和 316L 配副 PEEK-FC30;

b—TC4 配副的 PEEK-FC30

图9 PEEK-FC30 销配副不同金属盘的磨损因子

对于“金属-聚合物”配副而言,金属表面粗糙度通常是影响聚合物磨损量的主要原因之一。已有研究表明^[20],PE-UHMW的磨损因子 k 与金属表面粗糙度 R_a 之间呈线性关系。PEEK作为一种热塑性聚合物,在与金属配副时,其磨损因子也可能存在类似的相关性。为便于对比分析,根据图9,计算了各组配副的阶段磨损因子,但并未发现PEEK-FC30的磨损因子与金属表面粗糙度之间呈显著的正向关系。这可能是由于磨损机制的不同,PE-UHMW配副金属时的主要磨损机制为磨粒磨损和黏着磨损^[18],而PEEK-FC30配副金属时,主要磨损机制为纤维断裂和三体磨粒磨损。

2.4 金属磨损形貌

金属盘表面磨损形貌见图10。四种合金磨损表面均存在多向划痕。TC4表面犁沟最为严重并发现磨损颗粒黏着。经表面EDS分析(见表4),金属表面发生钙离子沉积,可作为潜在的第三体划伤金属表面。此外,金属表面并未发现聚合物转移膜,磨损碎屑更倾向于黏附在PEEK-FC30销上,形成碎屑堆积区。

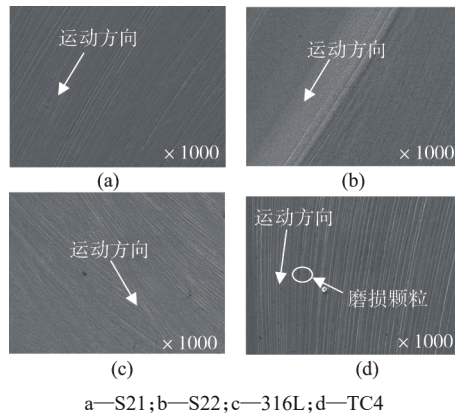


图10 合金表面磨损形貌

表4 磨损后合金表面元素质量分数

材料	Co	Cr	Mo	Fe	Ni	Si	C	Mn	Ti	Al	V	Ca
S21	66.19	27.52	5.06	-	-	-	0.43	0.80	-	-	-	-
S22	57.57	27.59	7.92	2.22	-	0.92	0.58	-	-	-	-	3.2
316L	-	17.16	-	66.6	9.95	1.27	-	5.02	-	-	-	-
TC4	-	-	-	-	-	-	-	-	89.42	6.12	4.46	-

2.5 金属磨损量

图11为四种金属盘的磨损量。如图11所示,四种金属的质量损失均呈线性增加。2MC后S21, S22, 316L和TC4的总磨损量分别为 (2.626 ± 0.192) , (1.194 ± 0.134) , (3.99 ± 0.441) mg和 (18.209 ± 2.041) mg。但在PE-UHMW^[18]配副S21, S22和316L时,金属盘质量并未发现明显质量损

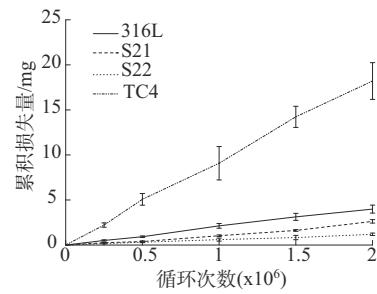
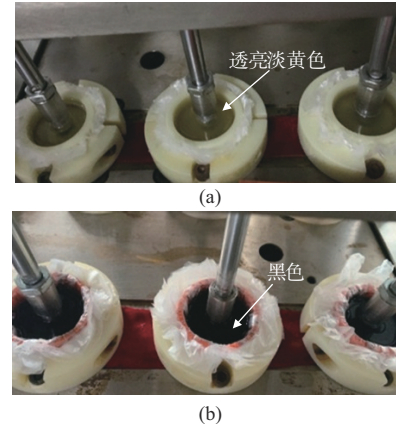


图11 金属盘磨损量

失。这是由于硬质纤维脱落,夹杂在接触区域划伤金属配副,导致显著质量损失^[18]。硬度作为抵抗三体磨损的一个指标直接决定了金属配副的磨损量。S22硬度最大,因此产生了最小的质量损失。相比之下,TC4配副PEEK-FC30时质量损失最大,且在1MC~2MC阶段,磨损量急剧增大。由前文可知,TC4对腐蚀磨损极其敏感,且产生的金属碎屑和脱落纤维作为三体颗粒导致了TC4本身不断被磨损,产生了较大的质量损失。TC4在磨损过程中释放大量的Ti,Al及黑色碎屑V^[21],存在潜在的健康危险。例如,V会导致炎症的发生^[22],Al会诱发老年痴呆症^[23]。图12为四种合金(S21,S22,316L和TC4)配



a—S21, S22配副PEEK-FC30;
b—TC4配副PEEK-FC30

图12 四种合金配副PEEK-FC30的润滑液颜色

副PEEK-FC30的润滑液颜色,磨损过程中,其它三种组合润滑液为原本的透亮淡黄色,而TC4组合的润滑液呈现黑色,该现象是由于磨损过程中析出的Ti和V离子导致(Ti^{3+} 为深紫色、 V^{2+} 为紫色)。在其他学者的研究中也出现了类似现象,对TC4人工髋关节进行翻修术时,假体周围组织有炎症感染且存在黑化现象^[24]。

3 结论

通过对比研究四种合金(S21,S22,316L和TC4)

配副 PEEK-FC30 在牛血清润滑液下的生物摩擦学行为。主要研究结果如下:

(1) 四种承载组合的 PEEK-FC30 表面磨损形貌基本相同,磨损表面存在着纤维脱落、断裂及三体颗粒导致的磨粒磨损。牛血清润滑条件下,金属表面均发现显著划痕,未发现聚合物转移膜。

(2) 2MC 磨损试验后 S21 和 S22 配副的 PEEK-FC30 的磨损因子无显著的统计学差异,316L 配副的 PEEK-FC30 的磨损因子大于两种 Co 基合金组合的磨损因子,TC4 配副的 PEEK-FC30 磨损因子最终结果比其它三种组合高出一个数量级,其主要原因是 TC4 的氧化膜抗剪切性差。因此,Co 基合金比 316L 更有前景,TC4 不推荐作为关节面。此外,PEEK-FC30 对金属盘造成了不可忽略的质量损失,在实际应用时,需考虑 PEEK-FC30 对金属的磨损。

(3) 金属表面硬度和金属粗糙度对 PEEK-FC30 磨损量无显著的直观影响,金属表面硬度影响金属抗划伤性能。提高金属表面硬度,能降低三体磨粒磨损所造成的金属质量损失。

参考文献

- [1] Shahemi N, Liza S, Abbas A, et al. Long-term wear failure analysis of uhmwpe acetabular cup in total hip replacement[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2018, 87:1-9.
- [2] Sobieraj M, Marwin S. Ultra-high-molecular-weight polyethylene (PE-UHMW) in total joint arthroplasty[J]. Bulletin of the Hospital Joint Disease, 2013, 76(1):38-46.
- [3] Kurtz S M. Chapter 1-an overview of PEEK biomaterials[M]// PEEK Biomaterials Handbook. London: William Andrew Publishing, 2012:49-60.
- [4] Scholes S, Unsworth A. The wear performance of PEEK-OPTIMA based self-mating couples[J]. Wear, 2010, 268(3-4):380-387.
- [5] Grupp T, Meisel H, Cotton J, et al. Alternative bearing materials for intervertebral disc arthroplasty[J]. Biomaterials, 2010, 31(3): 523-531.
- [6] 李学,王喜梅,张吉鲁,等.聚四氟乙烯填充聚醚醚酮及其复合材料的研究[J].工程塑料应用,2000,28(4):1-3.
Li Xue, Wang Ximei, Zhang Jilu, et al. Study on PEEK filled with PTEH and its composite[J]. Engineering Plastics Application, 2000, 28(4):1-3.
- [7] 张蕾.聚醚醚酮及其复合材料的生物摩擦学研究[D].西安:陕西科技大学,2020.
Zhang Lei. Study on the bio-tribological performance of poly-ether-ether-ketone and its composites[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2020.
- [8] Xin H, Liu R, Zhang L, et al. A comparative bio-tribological study of self-mated PEEK and its composites under bovine serum lubrication[J]. Biotribology, 2021, 26.DOI:10.1016/j.biotri.2021.100171.
- [9] Standard test method for wear testing of polymeric materials used in total joint prostheses[S]. West Conshohocken, United States: America Standards Testing and Method, 2011.
- [10] Implants for Surgery—Wear of total intervertebral spinal disc prostheses - part 1: loading and displacement parameters for wear testing and corresponding environmental conditions for test[S]. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization, 2011.
- [11] Xin H, Shepherd D, Dearn K. A tribological assessment of a PEEK based self-mating total cervical disc replacement[J]. Wear, 2013, 303(1-2):473-479.
- [12] Liu R, Yao J, Zhang Q, et al. Effects of molybdenum content on the wear/erosion and corrosion performance of low-carbon Stellite® alloys[J]. Materials & Design, 2015, 78:95-106.
- [13] Dai C, Zhao T, Du C, et al. Effect of molybdenum content on the microstructure and corrosion behavior of FeCoCrNiMox high-entropy alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 46:64-73.
- [14] Tanzi M, Farè S, Candiani G. Foundations of biomaterials engineering[M]. Boston: Academic Press, 2019:199-287.
- [15] Scholes S, Unsworth A. Wear studies on the likely performance of CFR-PEEK/CoCrMo for use as artificial joint bearing materials [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2008, 20 (1):163-170.
- [16] 蔡丹丹,陈钊,张龚敏,等.医用钛合金研究进展[J].中国医疗器械信息,2019,25(9):43-45.
Cai Dandan, Chen Dian, Zhang Gongmin, et al. Research progress of medical titanium alloys[J]. China Medical Device Information, 2019, 25(9):43-45.
- [17] Luo Y, Yang L, Tian M. Influence of bio-lubricants on the tribological properties of Ti6Al4 V alloy[J]. Journal of Bionic Engineering, 2013, 10(1):84-89.
- [18] 辛骅,梁海涛,王云飞,等. PE-UHMW 配副多种医用合金的生物摩擦学性能[J].工程塑料应用,2022,50(3):120-124.
Xin Hua, Liang Haitao, Wang Yunfei, et al. Bio-tribological properties of pe-uhmw mating with different medical alloys[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(3):120-124.
- [19] Wang S, Lu J, Liao Z, et al. Could Ti6Al4 V be alternative as a bearing surface articulated with polymer in artificial cervical disc? [J]. Biosurface and Biotribology, 2017, 3(2):82-95.
- [20] Wang A, Essner A, Polineni V K, et al. Lubrication and wear of ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacements[J]. Tribology International, 1998, 31(1-3):17-33.
- [21] 罗勇.钛金属陶瓷制备及其生物摩擦学性能研究[D].徐州:中国矿业大学,2008.
Luo Yong. Preparation and biotribological properties of titanium cermet[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2008.
- [22] Barceloux D G. Vanadium[J]. Journal of Toxicology Clinical Toxicology, 1999, 37(2):265-278.
- [23] Yokel R. The Toxicology of aluminum in the brain: A review[J]. Neuro Toxicology, 2000, 21(5):813-828.
- [24] 于振涛,余森,程军,等.新型医用钛合金材料的研发和应用现状[J].金属学报,2017,53(10):1 238-1 264.
Yu Zhentao, Yu Sen, Cheng Jun, et al. Development and application of novel biomedical titanium alloy materials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(10):1 238-1 264.