

文章编号: 1004 - 0609(2003)03 - 0671 - 04

# 烧结条件对多孔 HA 生物陶瓷种植体性能的影响<sup>①</sup>

王欣宇, 韩颖超, 戴红莲, 李世普, 贺建华  
(武汉理工大学 生物材料与工程研究中心, 武汉 430070)

**摘要:** 通过对不同温度和保温时间制备的多孔 HA 种植体试样进行测试分析, 研究了烧结条件对材料气孔率、体积密度、吸水率、晶粒尺寸和弯曲强度的影响。结果表明: 随着烧结温度的升高和保温时间的延长, 气孔率和吸水率减小, 体积密度和弯曲强度升高; 晶粒长大填充气孔, 使多孔材料孔隙率下降而强度增加。

**关键词:** 烧结条件; 气孔率; 弯曲强度; 多孔种植体

**中图分类号:** R 318.08

**文献标识码:** A

羟基磷灰石( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , 简称 HA) 生物陶瓷的组成接近于自然骨质的无机成分, 具有良好的生物相容性和生物无毒性, 是理想的硬组织替代材料<sup>[1-3]</sup>。多孔 HA 种植体模仿了骨基质的结构<sup>[4]</sup>, 具有骨引导性, 植入体内后能使界面的软硬组织都长入孔隙内<sup>[5]</sup>, 形成纤维组织和新生骨组织交叉结合状态, 使骨/材料的界面结构具有生理性结合。研究表明, 种植体孔隙率越高, 越有利于新骨长入。这是因为孔隙率越大的种植体所形成的重建骨强度越高, 与自然骨抗压强度水平相当。但孔隙率过高时, 多孔种植体本身的强度降低, 为了让植入初期种植体满足临床应用对其力学性能的要求, 一般种植体的孔隙率控制在 45%~55% 之间<sup>[6, 7]</sup>。

多孔种植体的气孔率、体积密度、吸水率及晶粒尺寸与烧结温度和保温时间等工艺条件有关, 而气孔率和晶粒大小又是决定材料强度的主要因素。因此, 作者研究了烧结温度和保温时间与气孔率、体积密度和吸水率的关系, 并分析了气孔率和晶粒大小对多孔种植体弯曲强度的影响。

## 1 实验

### 1.1 粉末制备

HA 粉末原料按自燃烧法合成<sup>[8, 9]</sup>。不同处在于, 合成过程中凝胶在 200 °C 煅烧, 未充分燃烧的残留的少量有机物在烧结过程中可以作为一种造孔剂排出, 形成微孔。为了提高材料的烧结性能和强度, 在原料中添加 20% (质量分数) 磷酸盐生物玻璃

粘结剂<sup>[10, 11]</sup>。

### 1.2 粉末成形

用柠檬酸作造孔剂, 按照柠檬酸与原料粉末的质量比 2:5 配料, 并加入一定量的水和聚乙烯醇溶液, 混合均匀。在钢模中先均匀铺一层含造孔剂的原料粉末(烧结后形成仿骨的多孔层), 然后再铺一层未加造孔剂的原料粉末(烧结后形成仿骨的致密层), 在压片机上经 10 MPa 压力成形得试样。

### 1.3 素烧和烧结

试样在空气气氛下、硅碳炉中于 750 °C 保温 1 h 素烧; 然后分别在 1 050 °C 保温 0, 3, 5 和 10 h, 1 150 °C 保温 3 h, 1 250 °C 保温 3 h 进行烧结。

### 1.4 试样检测

试样的显气孔率、体积密度及吸水率依据中华人民共和国国家标准《致密定形耐火制品显气孔率、吸水率、体积密度和真气孔率试验方法》进行测定。弯曲强度依据中华人民共和国国家标准《工程陶瓷弯曲强度试验方法》进行测定, 实验采用三点弯曲法, 其中支点间距 30 mm, 加载速率 0.5 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结温度的影响

#### 2.1.1 显气孔率、体积密度和吸水率

不同温度保温 3 h 烧结试样测得显气孔率、体

① 基金项目: 国家重点基础研究规划资助项目(G1999064701)

收稿日期: 2002 - 08 - 08; 修订日期: 2002 - 11 - 11

作者简介: 王欣宇(1970 -), 男, 讲师, 博士研究生。

通讯联系人: 李世普, 教授; 电话: 027 - 87657853, 027 - 87880734; E-mail: bmec@public.wh.hb.cn

积密度及吸水率结果如表 1 所示。

**表 1** 显气孔率、体积密度、吸水率和弯曲强度随烧结温度的变化

**Table 1** Variations of apparent porosity, bulk density, water absorption and bending strength with sintering temperature

Sintering temperature/ °C	Apparent porosity/ %	Water absorption/ %	Bulk density/ (g·cm <sup>-3</sup> )	Bending strength/ MPa
1 050	54	42	1.28	13.25
1 150	22	9	2.41	20.09
1 250	19	8	2.44	22.49

由表 1 可知，随着烧结温度的升高，显气孔率和吸水率减小，体积密度增加。在 1 150 和 1 250 °C 烧结时，气孔率远远低于 45% ~ 55% 的期望值。

图 1 所示为不同温度保温 3 h 烧结试样致密层气孔的 SEM 照片。由图 1 可知，随着烧结温度的升高，在烧结动力的推动下物质传递，固体颗粒相互键联，气孔逐渐得到填充。图 1(a) 显示，存在少量尺寸约为 50 μm 的气孔和大量尺寸约为 5 μm 的微孔；图 1(b) 显示，50 μm 左右的气孔消失了，形成了少量 20 μm 左右的气孔，以及大量的 3 μm 左右的微孔；图 1(c) 显示，几十 μm 的气孔基本上都被填充，

形成 3 μm 左右的微孔，但是孔的数量与图 1(b) 所示的相比有所减少。

### 2.1.2 弯曲强度

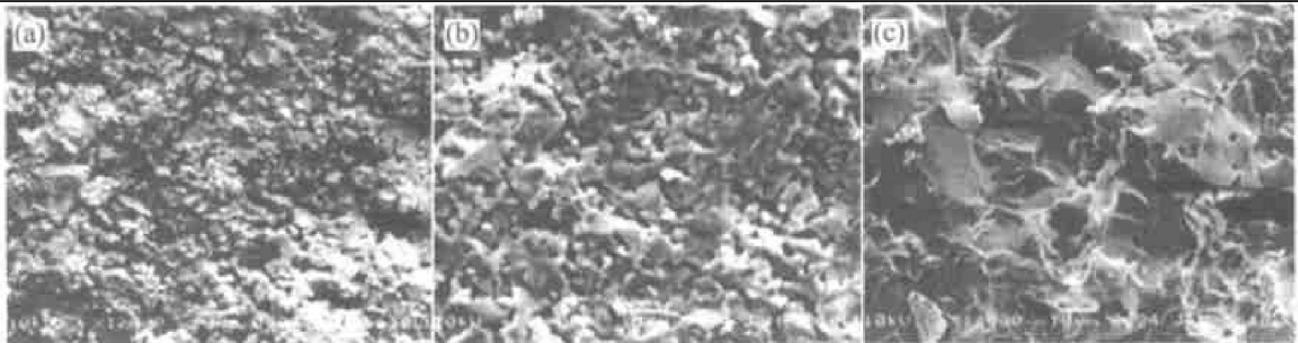
不同温度保温 3 h 烧结试样测得试样弯曲强度结果见表 1。

由表 1 可知，试样的弯曲强度随着烧结温度的升高而增加。这是因为试样的显气孔率随着烧结温度的升高而减小，试样变得更加致密，导致弯曲强度升高。图 2 所示为不同温度保温 3 h 烧结试样致密层颗粒的 SEM 照片。由图 2 可知，随着温度的升高，固体颗粒逐渐长大，颗粒的棱角变得圆滑，小颗粒互相粘结形成较大颗粒，颗粒交界模糊不清。图 2(a) 表明颗粒大小约为 5 μm，依稀可见颗粒的棱角；图 2(b) 表明，由于温度的升高，颗粒交界处形成大量玻璃液相，玻璃液相填充颗粒之间的空隙，使得颗粒交界变得比较圆滑，呈弧型，玻璃液相粘结小颗粒，使得颗粒长大，约为 10 μm；图 2(c) 表明，由于温度继续升高，更多的玻璃液相形成，填充颗粒之间的空隙，可见球形(液滴状)颗粒，颗粒继续长大，约为 25 μm。一般情况下，颗粒长大(晶粒亦长大)会导致材料强度下降，但是由于该材料为多孔种植体，颗粒长大导致了气孔的填



**图 1** 不同温度保温 3 h 烧结试样致密层气孔的 SEM 照片

**Fig. 1** SEM images of pores in compact layer of samples sintered at different temperatures for 3 h (a) —1 050 °C; (b) —1 150 °C; (c) —1 250 °C



**图 2** 不同温度保温 3 h 烧结试样致密层颗粒的 SEM 照片

**Fig. 2** SEM images of grains in compact layer of samples sintered at different temperatures for 3 h (a) —1 050 °C; (b) —1 150 °C; (c) —1 250 °C

充, 使得材料趋于致密, 晶粒长大引起的材料强度下降远远不及气孔率下降引起的材料强度增加。因此, 在烧结温度变化的情况下, 多孔种植体的强度可以主要通过气孔率来判断。

### 2.2 保温时间的影响

#### 2.2.1 显气孔率、体积密度和吸水率

在 1 050 °C 分别保温 0, 3, 5 和 10 h 烧结试样的显气孔率、体积密度及吸水率如表 2 所示。

表 2 显气孔率、体积密度、吸水率和弯曲强度随保温时间的变化

Table 2 Variations of apparent porosity, bulk density, water absorption and bending strength with sintering time

Sintering time/h	Apparent porosity/%	Water absorption/%	Bulk density/(g·cm <sup>-3</sup> )	Bending strength/MPa
0	69	78	0.88	8.75
3	54	42	1.28	13.25
5	48	32	1.49	13.46
10	45	27	1.67	14.65

由表 2 可知, 1 050 °C 烧结时, 随着保温时间的延长, 显气孔率和吸水率逐渐减小, 体积密度逐渐增加, 气孔率基本都在 45% ~ 55% 期望范围之内。

图 3 所示为 1 050 °C 保温 3 h 和 10 h 烧结试样致密层 SEM 照片。由图 3 可知, 随着保温时间的延长, 物料的烧结更加充分, 固体颗粒相互键联, 促进了致密化, 使得气孔逐渐被填充。图 3(a) 表明, 存在少量尺寸为 50 μm 左右的气孔和大量尺寸为 5 μm 左右的微孔; 图 3(b) 表明, 50 μm 左右的气孔基本消失, 形成了少量 10 μm 左右的气孔, 以及大量 3 μm 左右的微孔。

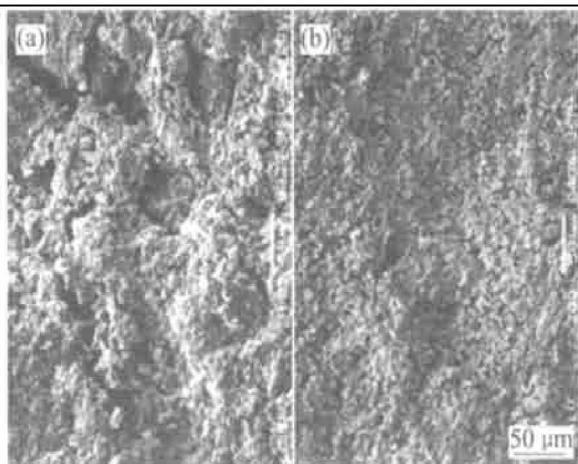


图 3 于 1 050 °C 烧结试样致密层的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM images of compact layer of samples sintered at 1 050 °C for different time  
(a) —3 h; (b) —10 h

#### 2.2.2 弯曲强度

于 1 050 °C 分别保温 0, 3, 5 和 10 h 烧结试样的弯曲强度见表 2。由图 3 初步可知, 随着保温时间的延长, 并没有出现大量玻璃液相, 因而颗粒(晶粒)没有过度长大, 只是气孔被不断填充。晶粒长大还没有达到引起材料强度下降的程度, 反而促进了材料的致密化, 致使材料强度增加。

图 4 所示为弯曲强度随保温时间的变化曲线。图 5 所示为 1 050 °C 保温 0 h 和 10 h 烧结试样多孔层的 SEM 照片。由图 4 可知, 烧结多孔体的弯曲强度随保温时间的延长一直增加, 这是因为试样的显气孔率随着保温时间的延长而减小, 试样变得更加致密, 并且由于形状不规则的气孔随保温时间的延长形状趋于规则, 且起初一些形状比较尖锐的孔洞(见图 5(a))尖端发生钝化(见图 5(b)), 导致弯曲强度升高, 但是烧结 3 h 以后强度增加幅度很小。由图 5(a) 和 5(b) 对比可发现: 随保温时间的延长, 宏观气孔的孔边缘钝化, 且较大的缺陷被愈合, 气

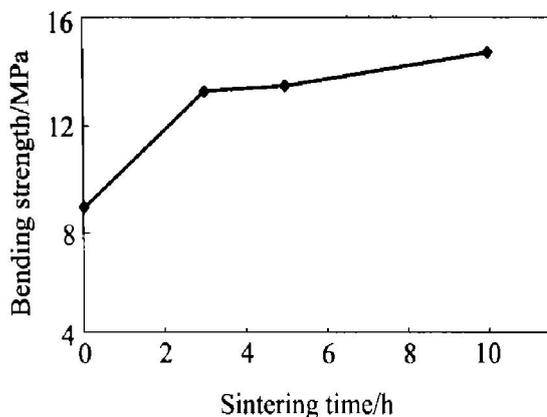


图 4 弯曲强度随保温时间的变化  
Fig. 4 Variation of bending strength with sintering time

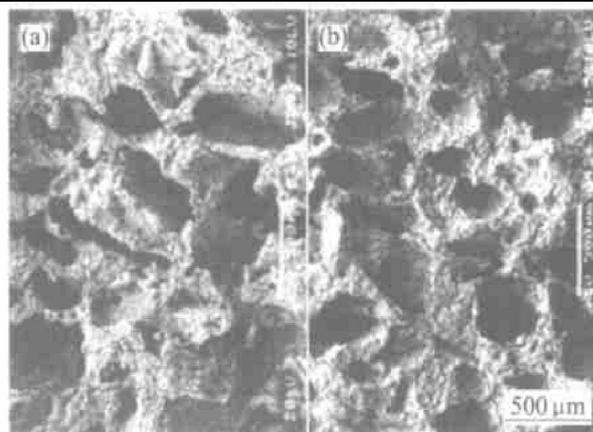


图 5 1 050 °C 烧结试样多孔层的 SEM 照片  
Fig. 5 SEM images of porous layer of samples sintered at 1 050 °C for different time  
(a) —0 h; (b) —10 h

孔的形状由椭球形变成近似球形,气孔的尺寸由600  $\mu\text{m}$ 左右减小到400  $\mu\text{m}$ 左右;同时随保温时间的延长,物料反应更完全,提高了骨料间的结合性,使试样弯曲强度增加。

### 3 结论

1) 随着烧结温度的升高和保温时间的延长,多孔HA材料显气孔率和吸水率逐渐减小,体积密度和弯曲强度逐渐增加。

2) 对于多孔种植体,晶粒长大导致气孔填充,使得材料趋于致密,强度增加。

3) 本实验多孔HA生物陶瓷种植体理想的烧结条件是1050  $^{\circ}\text{C}$ 保温3 h。

### REFERENCES

- [1] Aoki H. Science and Medical Applications of Hydroxyapatite [M]. Tokyo: Takayama Press System Center Co Inc, 1991.
- [2] Black J. Biological Performance of Materials [M]. New York: Marcel Decker Inc, 1992.
- [3] Cook F W. Ceramics in orthopedic surgery[J]. Clin Orthop, 1992, 276: 135 - 146.
- [4] 刘贤钊. 组织学和胚胎学[M]. 第3版. 北京: 人民卫生出版社, 1999. 41 - 42.  
LIU Xian-zhao. Histology and Embryology[M]. The 3rd Edition. Beijing: People Health Press, 1999. 41 - 42.
- [5] 姚秀敏, 谭寿洪, 江东亮. 多孔羟基磷灰石陶瓷的制备[J]. 无机材料学报, 2000, 15(3): 467 - 472.  
YAO Xiur-min, TAN Shou-hong, JIANG Dong-liang. Preparation of porous hydroxyapatite ceramics[J]. J Inorganic materials, 2000, 15(3): 467 - 472.
- [6] Takafumi Y, Hajime O. Human marrow cells derived cultured bone in porous ceramics[J]. BioMedical Materials and Engineering, 1998, 8: 311 - 320.
- [7] 陈芳, 李世普. 发泡法制备TCP陶瓷的工艺及其结构与性能研究[J]. 武汉工业大学学报, 1995, 17(4): 140 - 142.  
CHEN Fang, LI Shir-pu. Study of preparation of biodegradable TCP ceramics by foaming and its structure and properties [J]. J Wuhan University of Technology, 1995, 17(4): 140 - 142.
- [8] 韩颖超, 王欣宇, 李世普, 等. 自燃烧法合成纳米HAP粉末[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(3): 387 - 389.  
HAN Ying-chao, WANG Xir-yu, LI Shir-pu, et al. Nanosized HAP powder prepared by auto combustion methods[J]. J The Chinese Ceramic Society, 2002, 30(3): 387 - 389.
- [9] 王欣宇, 韩颖超, 李世普, 等. 自燃烧法合成纳米HAP粉末的机理及影响因素[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(5): 25 - 29.  
WANG Xir-yu, HAN Ying-chao, LI Shir-pu, et al. Preparing nanosized hydroxyapatite powders by auto combustion method: mechanism and influencing factors[J]. J The Chinese Ceramic Society, 2002, 30(5): 25 - 29.
- [10] 李世普. 生物医用材料导论[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000. 106 - 317.  
LI Shir-pu. Introduction of Biomedical Materials [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2000. 106 - 317.
- [11] 陈晓明, 张士成.  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 陶瓷人工骨的组成与结构特征[J]. 武汉工业大学学报, 1995, 17(4): 136 - 139.  
CHEN Xiaoming, ZHANG Shir-cheng. Composition and microstructure feature of  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ceramic artificial bone [J]. J Wuhan University of Technology, 1995, 17(4): 136 - 139.

## Effects of sintering condition on property of porous HA bioceramic implant

WANG Xir-yu, HAN Ying-chao, DAI Hong-lian, LI Shir-pu, HE Jian-hua  
(Biomedical Materials and Engineering Research Center,  
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Through the testing and analysis of porous HA implant prepared under different sintering conditions, the effects of sintering temperature and time on the porosity, bulk density, water absorption, grain size and bending strength were studied. The results show that the porosity and water absorption decrease and the bulk density and bending strength increase, along with the sintering temperature raising and the time prolonging. The grains growth filling in the pores causes the porosity to decrease and the strength of the porous material to increase.

**Key words:** sintering condition; porosity; bending strength; porous implant

(编辑 陈爱华)