

文章编号: 1004-0609(2003)06-1361-07

HA-Ti 和 HA-BG-Ti 复合生物材料的力学性能和微观结构^①

阮建明^{1, 2}, 邹俭鹏¹

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. Bioengineering Unit, Strathclyde University, Glasgow G4 0NW, UK)

摘 要: 研究了不同成分 HA-Ti 和 HA-BG-Ti 复合生物材料的烧结收缩率、微观结构、物相结构与力学性能之间的关系。结果表明: 当钛含量达到 45%~65% 时, HA-Ti 系复合材料的抗压强度达到最低值 76 MPa 左右, 呈谷值分布, 而 HA-BG-Ti 系复合材料的抗压强度却达到最大值 180 MPa 左右, 呈峰值分布; HA-Ti 系复合材料的抗弯强度为 58~79 MPa, 而 HA-BG-Ti 系复合材料的抗弯强度在钛含量为 45%~65% 时出现最大值 164 MPa; HA-BG-Ti 系的抗压强度和抗弯强度均高于 HA-Ti 系的抗压强度和抗弯强度。物相分析和微观结构分析表明: HA-BG-Ti 复合陶材料中的 HA-Ti 相间界面依靠生物玻璃以复杂的强键相结合, 是 HA-BG-Ti 系复合材料的力学性能优于 HA-Ti 二元系复合材料力学性能的原因。

关键词: HA-Ti 生物材料; 烧结收缩率; 力学性能; 微观结构

中图分类号: TB 333

文献标识码: A

羟基磷灰石(HA)作为构成骨和牙齿的主要组成物质, 具有优良的生物相容性和生物活性^[1~3], 近年来, 人们对此进行了大量的研究, 以期开发出生物性能和力学性能优良的生物材料^[4~6]。然而, 羟基磷灰石作为生物材料, 也存在不足之处, 如在负载状态下, 易产生裂纹并扩展, 这种特性限制了羟基磷灰石的应用范围。因此, 在充分利用羟基磷灰石生物学特性的同时, 有效地改善羟基磷灰石的力学性能十分重要。为此, 本研究采用粉末冶金技术, 将具有优异力学性能的钛金属(称为“生物金属”)和羟基磷灰石构成 HA-Ti 二元复合材料, 试图将这 2 种材料进行性能互补。此外, 针对研究中所出现的两相界面结合问题, 在 HA-Ti 二元复合材料中加入生物玻璃(BG), 以提高两相间的结合强度, 并考察了生物玻璃添加量对力学性能的影响, 分析了这 2 种复合材料的力学性能和微观结构以及其与物相结构和成分之间的关系。

1 实验

以硝酸钙(分析纯)和磷酸二氢铵(分析纯)为原料, 采用化学共沉淀法制备羟基磷灰石。反应完成后, 陈化 48 h 后, 每隔 12 h 洗涤过滤直至上清液的 pH 值降低至 7 左右。经超声波震动分散、过滤、

真空干燥、乙醇研磨分散, 在 600 °C 下煅烧 3 h, 空冷后再次用乙醇湿磨分散、过筛(74 μm), 装瓶备用。按质量比 6: 3: 1 分别称取一定量的二氧化硅(分析纯)、氧化钙(分析纯)、五氧化二磷(分析纯), 混合均匀。用刚玉坩埚在 1 400 °C 熔融, 保温 2 h。经水淬、真空干燥后, 使用氧化锆球进行球磨破碎, 球磨时间 12 h, 使其充分破碎, 过 44 μm 筛, 获得生物玻璃, 装瓶备用。按表 1, 2 分别配置不同成分点的羟基磷灰石-钛复合粉末和不同成分的 HA-BG-Ti 复合粉末, 制备 Ti-HA 二元和 Ti-BG-HA 三元复合生物材料。改变生物玻璃在材料中的质量分数为 10% 和 15% 时, 考察不同生物玻璃含量对材料力学性能的影响。粉未经氧化锆球(直径为 10 mm)混料 10 h 后在 2.5 t 压力下经模压和等静压成形, 制备抗弯、抗压试样压坯。经 1 200 °C 保温 2 h 真空烧结(6.67×10^{-3} Pa)制得试样。煅烧粉未经 X 射线衍射分析确定粉末物相结构, 经红外光谱分析确定羟基存在; 在 MICRO-PLUS 激光衍射粒度分布仪上对羟基磷灰石、生物玻璃和钛粉进行粒度检测, 确定平均粒径; 每组分别测取 9 个烧结前后的样品尺寸, 计算烧结收缩率; 烧结后的样品经表面磨平和抛光处理后, 在日本理学 X 射线衍射实验仪上定性分析物相组成, 并做 EDAX 元素定性分析; 在 JEOLJSM-5600LV 型扫描电镜下观察分析

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50174059)

收稿日期: 2002-12-16; 修订日期: 2003-04-16

作者简介: 阮建明(1956-), 男, 教授, 博士。

通讯联系人: 阮建明, 教授, 博士; 电话: 0731-8879422, 0731-8836827; E-mail: Jianming@mail.csu.edu.cn

试样的微观结构; 在 Instran 万能实验机上测试烧结样品的抗弯强度和抗压强度。测量抗压强度的圆柱体试样尺寸为: $d\ 11\ \text{mm} \times 11\ \text{mm}$ 。压力点移动速度 $0.5\ \text{mm/min}$ 。抗弯强度的测定采用三点弯曲测量法。矩形试样尺寸为 $36\ \text{mm} \times 6\ \text{mm} \times 5.5\ \text{mm}$, 跨距为 $25\ \text{mm}$, 负荷下载移动速率为 $0.5\ \text{mm/min}$ 。

表 1 HA-Ti 复合生物材料成分配比

Table 1 Composition of HA-Ti biocomposites(Volume fraction, %)		
Sample No.	HA	Ti
A1	75	25
A2	65	35
A3	55	45
A4	55	45
A5	45	55
A6	35	65
A7	25	75
A8	15	85

表 2 HA-BG -Ti 复合生物材料成分配比

Table 2 Composition of HA-BG-Ti biocomposites(Volume fraction, %)		
Sample No.	Matrix	BG
B1	A1	5
B2	A2	5
B3	A3	5
B4	A4	5
B5	A5	5
B6	A6	5
B7	A7	5
B8	A8	5

2 结果和讨论

2.1 合成羟基磷灰石的结构表征

合成羟基磷灰石煅烧后晶化程度很高(见图 1), 图 1 所示的主要峰值与国际标准卡片 9~ 348 (羟基磷灰石) 的峰值相吻合, X 射线衍射半定量分析表明 HA 含量超过 95%。从图 2 可以看出: 红外光谱分析显示的峰值 $571.75, 600.85, 962.01, 1\ 040.11, 1\ 089.29\ \text{cm}^{-1}$ 为官能团 PO_4^{3-} 的特征峰, $3\ 571.75, 632.27\ \text{cm}^{-1}$ 为官能团 OH^- 的特征峰, 且无碳酸根、羰基、氨基或其他杂质峰出现, 与 X 射线衍射分析结果相吻合。

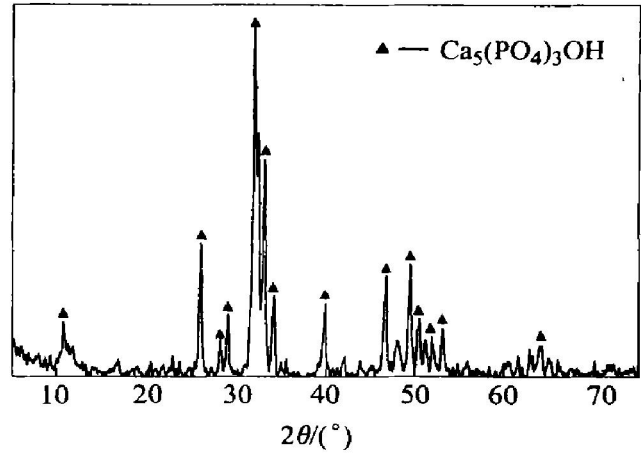


图 1 合成羟基磷灰石的 X 射线衍射谱
Fig. 1 XRD pattern of synthesized HA

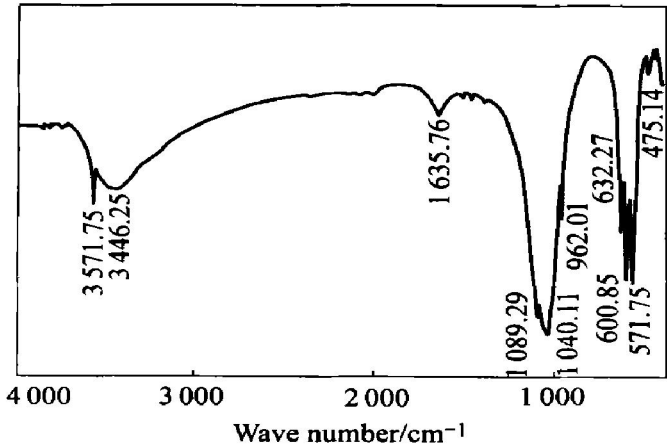


图 2 合成羟基磷灰石的红外光谱
Fig. 2 IR figure of synthesized HA

2.2 粒度检测

将羟基磷灰石、生物玻璃和过筛钛粉经 MICRO-PLUS 激光衍射粒度分布仪上确定的平均粒径结果分别为: $d[4, 3]_{\text{HA}} = 10.4\ \mu\text{m}$, $d[4, 3]_{\text{Ti}} = 14.2\ \mu\text{m}$, $d[4, 3]_{\text{BG}} = 5.5\ \mu\text{m}$ 。其中, 羟基磷灰石和钛粉的粒度较为接近, 有利于材料成分和性能的均一, 生物玻璃的粒度小于前二者的粒度, 可以发挥其助烧剂的作用。

2.3 烧结收缩率

样品烧结前后的尺寸如图 3 所示。二元系 HA-Ti 复合材料烧结收缩率变化曲线随着烧结体系中钛含量增加呈下降趋势, 从 19.2% 降至 5.3% , 可见在烧结过程中, 作为强化相的钛颗粒, 对羟基磷灰石的烧结收缩产生阻碍作用, 且钛含量越多, 这种阻碍作用越明显。三元系 HA-BG -Ti 复合材料的烧结收缩率变化曲线呈峰值分布, 先降低后升

高再降低, 表明适当的 BG 组元含量对烧结收缩具有促进作用; 但是, 当材料中 Ti 总量增加后, BG 阻碍了 Ti 颗粒间的结合, 导致收缩率下降, 同样导致力学性能下降。总的趋势是 HA-BG-Ti 系复合材料随着玻璃相含量的增加, 烧结收缩量增加, HA-BG-Ti 系的烧结收缩率普遍高于 HA-Ti 系的烧结收缩率。可以推测, 在 HA-BG-Ti 系复合材料中由于生物玻璃的加入, 改善了 HA-Ti 界面结合状况, 从而有效改变了二元系 HA-Ti 复合材料的收缩机制。

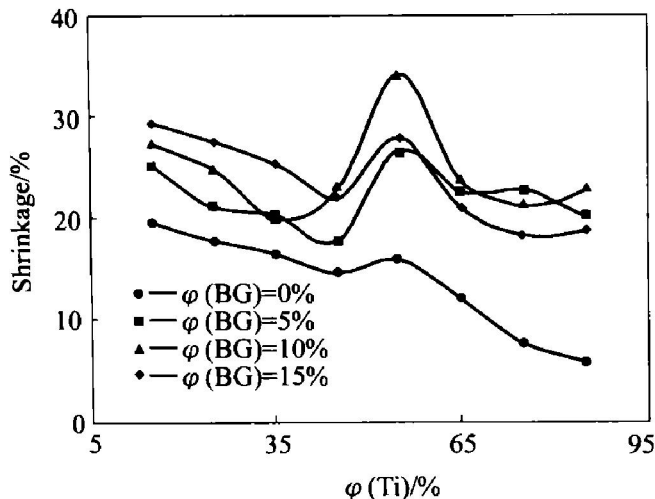


图 3 HA-Ti 和 HA-BG-Ti 复合生物材料的烧结收缩率

Fig. 3 Sintering shrinkage curves of HA-Ti and HA-BG-Ti biocomposites

2.4 力学性能

图 4 所示为 HA-Ti 系和 HA-BG-Ti 系生物材料经冷等静压、1 200 °C 真空烧结后抗压强度的变化。可以看出, 随着钛含量逐步增加, HA-Ti 系和 HA-BG-Ti 系生物材料性能表现出了相反的变化趋势。当钛含量达到 45%~65% 时, HA-Ti 系复合材料的抗压强度下降到最低点 76 MPa; 而 HA-BG-Ti 系复合材料的抗压强度却增加到最高值 180 MPa。

抗弯强度的测定采用三点弯曲测量^[7, 8]。图 5 所示为这 2 种复合材料所对应抗弯强度的变化曲线。图中 HA-Ti 系的抗弯强度在 58~79 MPa 范围内, 没有大的变化; 而 HA-BG-Ti 系的抗弯强度曲线在钛含量达到 45%~65%, 对应于最大烧结收缩, 出现一个最高值抗弯强度 164 MPa。而且随着烧结体中生物玻璃含量的增加, 抗压强度和抗弯强度相应增加。HA-BG-Ti 系的抗压强度和抗弯强度均高于 HA-Ti 系的抗压强度和抗弯强度。这是由于在 HA-Ti 二元系复合材料中, HA 颗粒与 Ti 颗粒的润湿性较差, 在 HA 颗粒与 Ti 颗粒之间不能形

成紧密结合, 而在 HA-BG-Ti 三元系复合材料中, 由于 BG 的加入和助熔作用^[9], HA 颗粒与 Ti 颗粒的润湿性得以提高^[10]。

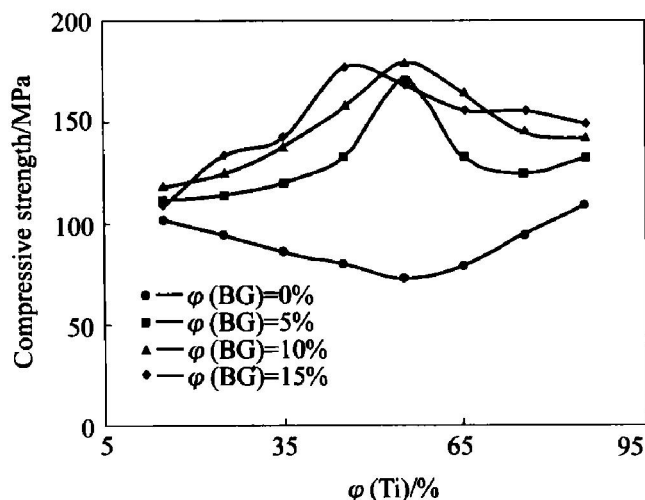


图 4 HA-Ti 和 HA-BG-Ti 复合生物材料的抗压强度

Fig. 4 Compressive strength curves of HA-Ti and HA-BG-Ti biocomposites

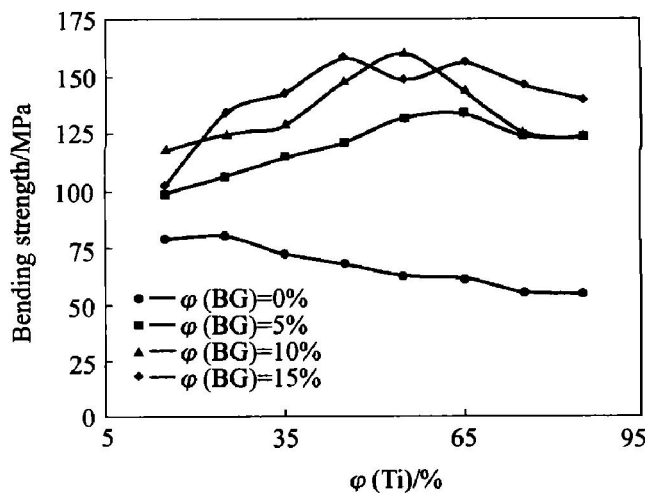


图 5 HA-Ti 和 HA-BG-Ti 复合生物材料的抗弯强度

Fig. 5 Bending strength curves of HA-Ti and HA-BG-Ti biocomposites

2.5 微观结构

图 6 所示为二元系 HA-55% Ti 和三元系 40% HA-50% Ti+10% BG-金属的 HA 相与 Ti 相界面微观形貌。从图 6(a) 和 6(c) 可见, 三元系的 HA-Ti 界面结合十分紧密, 二元系的 HA 和 Ti 局部界面存在裂纹。这个结果在图 6(b) 和 6(d) 中可以看得更清楚。这从微观结构上解释了二元系 HA-Ti 金属和三元系 HA-BG-Ti 金属的力学性能趋向存在较大的差异的原因。

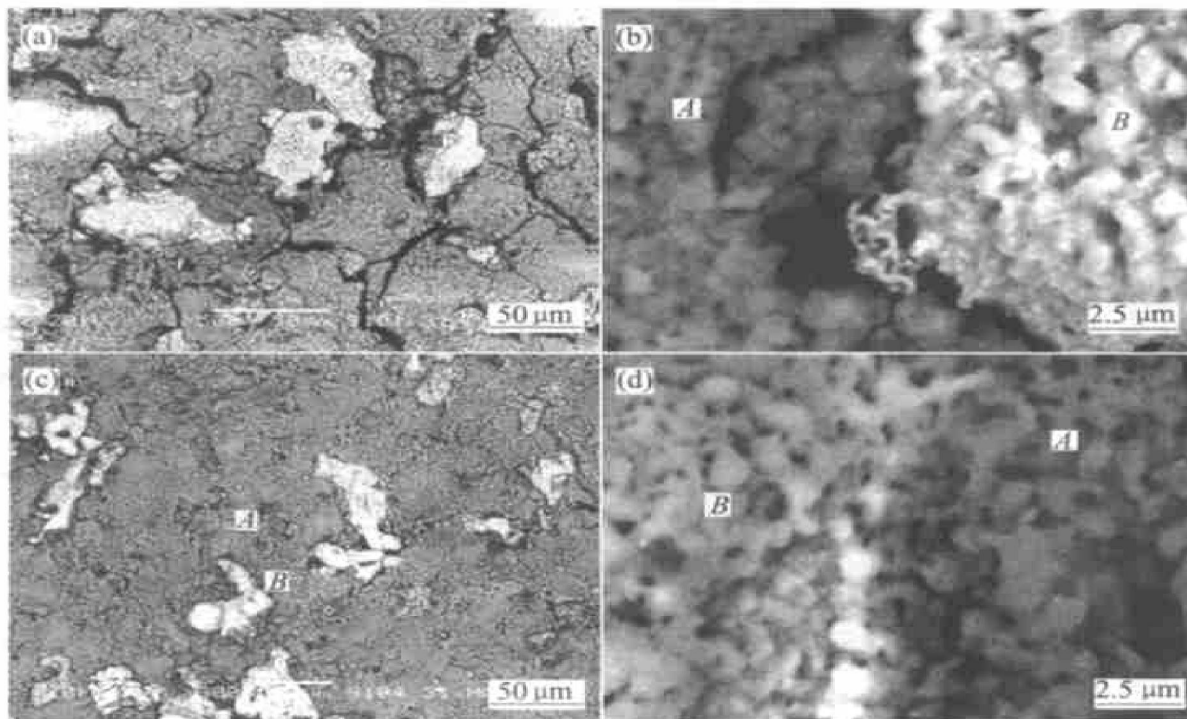


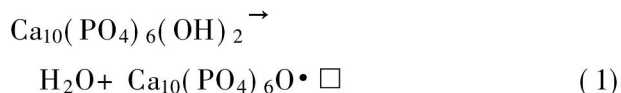
图 6 2 种复合材料的扫描电镜界面形貌

Fig. 6 Interfacial microstructures of two kinds of biocomposites

(a), (b) —HA-55% Ti; (c), (d) —HA-50% Ti+10% BG
A —HA phase; B —Ti phase

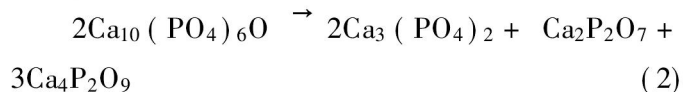
2.6 合成材料的物相和成分

已有研究表明, 羟基磷灰石在高温下具有不稳定性^[11, 12]。温度高于 800 °C 时, 羟基磷灰石开始失去分子中的水分子^[13], 反应式为



式中 $\square$ 代表空位, 在文献[14]中 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O} \cdot \square$ 也被称为氧磷灰石。

随着温度的继续升高, 羟基磷灰石会发生进一步的分解。然而到目前为止, 人们对 HA 在高温下如何进一步分解还未形成统一的认识, 但有一点可以确定, 即当温度升高到 1 300 °C 以上时, 会有 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 3 种新相生成^[15], 因此, 可将高温下羟基磷灰石的分解方程写成



二元系(HA-50% Ti)生物材料的烧结过程中, 由于钛金属的加入使得羟基磷灰石的烧结过程不再是单一的 HA 的烧结晶型转变、晶粒长大和分解过程。经 1 200 °C 真空烧结的 HA-Ti 复合材料的 XRD 谱分析表明, 烧结产物中出现了 CaTiO_3 , CaO 等新物相(见图 7)。

钛酸钙(CaTiO_3)是一种离子型晶体结构, 属

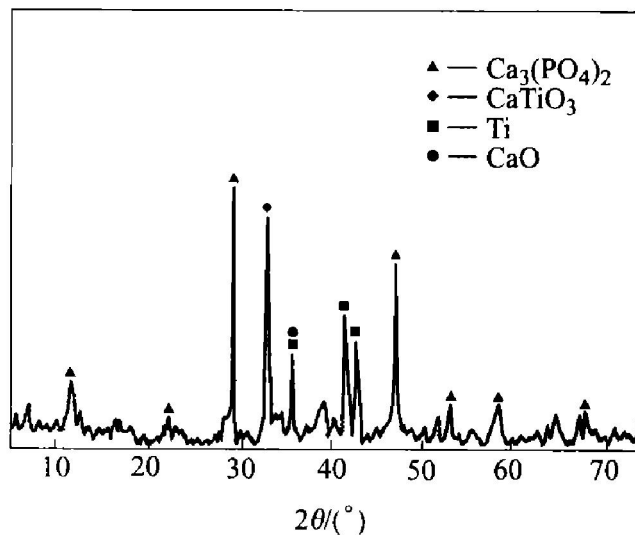


图 7 HA-55% Ti 复合材料的 X 射线衍射谱

Fig. 7 XRD pattern of HA-55% Ti composite

等轴晶系, 在空间结构上, 氧离子与钛离子一起按立方密堆排列, 而钛离子存在于氧离子的八面体空隙中^[16]。基于这种晶体结构, CaTiO_3 的物理性质表现为脆性。另外, 存在于二相界面上的另一种物质 CaO , 在空气中具有吸水性, 生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 又易于和空气中的 CO_2 反应, 生成离子晶体 CaCO_3 。

HA-55% Ti 二元系原 Ti 相中有 Ca, O, P 元素的出现(图 8)。考虑到羟基磷灰石的高温分解过

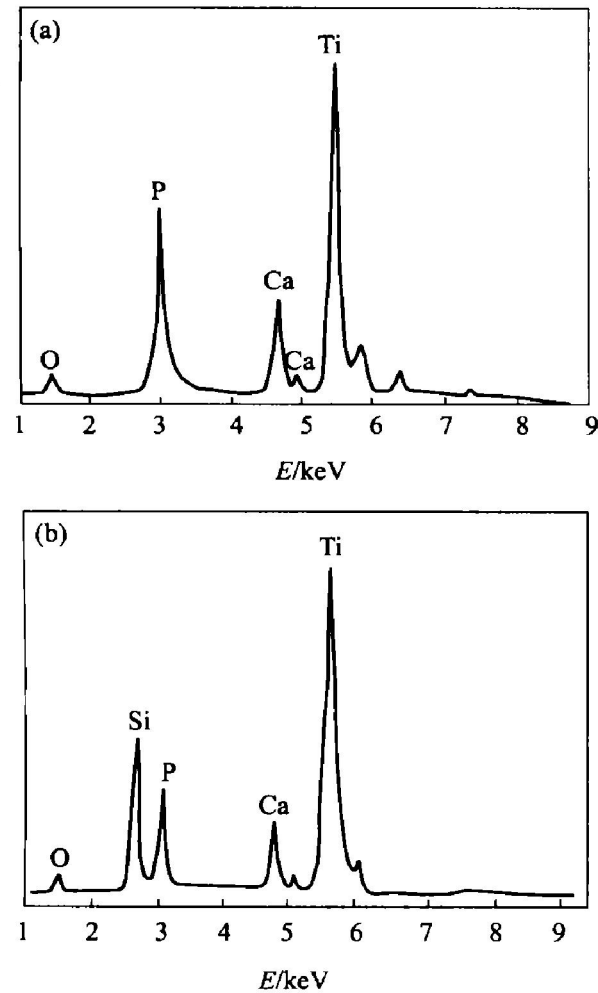
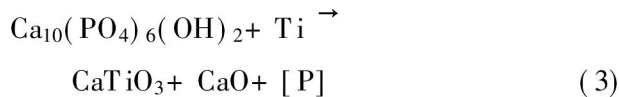


图 8 HA-Ti 复合材料富 Ti 区 EDAX 分析结果

Fig. 8 EDAX analysis of rich Ti area of HA-Ti composites

(a) —HA-55% Ti composite;
(b) —HA-50% Ti-10% BG composite

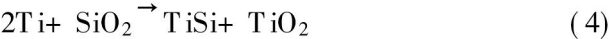
程, 可以初步确定 HA-Ti 二元系烧结过程中可能存在如下反应:



式中 [P] 代表从 HA 相扩散到 Ti 相的磷原子。

在三元系 HA-BG -Ti 生物材料中, 由于添加了生物玻璃, 其物相的 X 射线衍射谱相应地发生了变化。在图 8(b) 中可以看到, HA -BG-Ti 三元系复合材料中出现了 Si 的衍射峰, 此外, P, Ca 的含量比图 8(a) 中的有所减少。对比二者的 HA 相时发现 (见图 9(a), 9(b)), HA-Ti 系的 HA 相中没有发生 Ti 元素的扩散, 而在 HA-BG -Ti 系的 HA 相中不但出现了 Ti 元素, 还发生了 Si 元素的扩散。生物玻璃是以 SiO_2 为主要组成构成的玻璃, 其晶体结构是以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体空间组合构成的。金属阳离子可以扩散到这种四面体的空隙中间, 这为 BG 相和 Ti 相之间扩散提供了可能。另有实验表明, 在 Ti 和

BG 之间还存在如下反应^[17]



反应生成中间化合物将玻璃和金属 Ti 联接起来, 其生成的 TiSi 相是一种强结合相, 单键能达 309 kJ/mol, 抗弯强度 1 008.4 MPa^[18]。

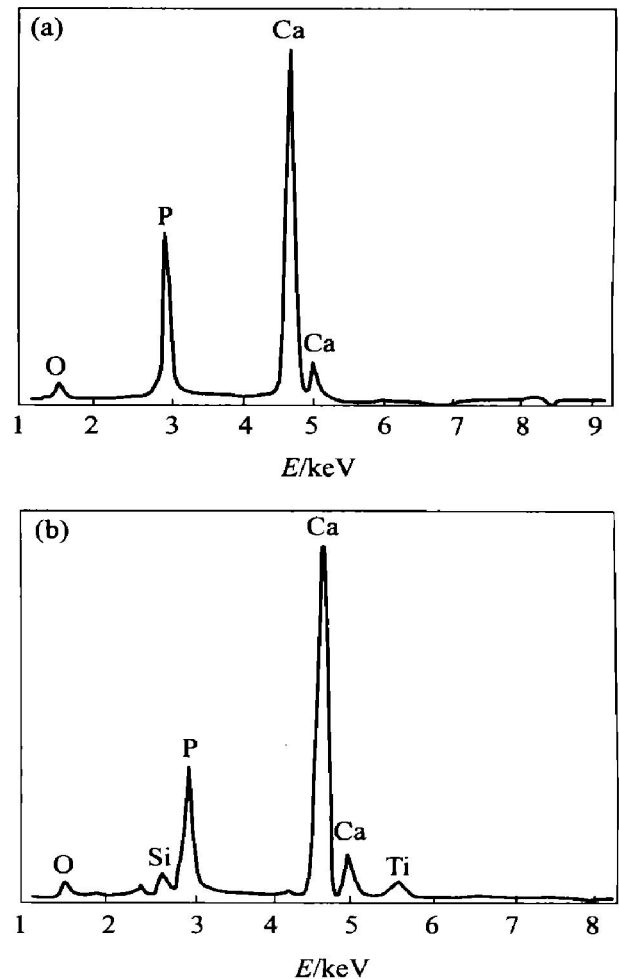


图 9 HA-Ti 复合材料富 HA 区 EDAX 分析结果

Fig. 9 EDAX analysis of rich HA area of HA-Ti composites

(a) —HA-55% Ti composite;
(b) —HA-50% Ti-10% BG composite

二元系复合材料中 HA-Ti 界面处存在着 CaTiO_3 和 CaCO_3 等脆性相, 而三元系复合材料的 HA-Ti 相间却是以复杂的强键相结合, 同时伴随有元素的扩散 (这在二元系中的 HA 相中是不存在的)。因此, 这就在理论上解释了为何 HA-BG -Ti 三元系复合材料的力学性能要优于 HA-Ti 二元系复合材料的力学性能。

3 结论

1) 生物玻璃的加入可改善 HA-Ti 界面结合状况, 使 HA-BG -Ti 三元系复合材料的烧结收缩率普

遍高于 HA-Ti 二元系的烧结收缩率。HA-Ti 相间界面存在 CaTiO_3 和局部裂纹, 破坏了二元系中金属与陶瓷间界面结合。而 HA-BG-Ti 三元复合材料中的 HA-Ti 相间界面因生物玻璃的加入而以复杂的强键相结合, 这使得 HA-BG-Ti 系复合材料的 HA-Ti 界面结合十分紧密。

2) 当钛含量在 45% ~ 65% 范围时, HA-Ti 二元系复合材料的抗压强度下降到最低值 76 MPa, 而 HA-BG-Ti 三元系复合材料的抗压强度却增加到最高值 180 MPa。HA-Ti 系复合材料的抗弯强度为 58~79 MPa, 没有大的变化, 而 HA-BG-Ti 系复合材料的抗弯强度在钛含量处于 45% ~ 65% 范围时出现峰值 164 MPa。HA-BG-Ti 系的抗压强度和抗弯强度均高于 HA-Ti 二元系的抗压强度和抗弯强度。

REFERENCES

- [1] Ruan J. Characterization and Biocompatibility Evaluation of Calcium Phosphate Biomaterials in Vitro [D]. Glasgow, UK: Strathclyde University, 1998.
- [2] Hunt J A, Williams D F. Quantifying the soft tissue response to implanted materials [J]. Biomaterials, 1995, 16: 167 - 170.
- [3] Ruan J. Morphology expression and proliferation of human and rat osteoblasts [J]. J Cent South Univ Technol, 2001, 8(1): 1 - 8.
- [4] 郭颖, 李玉宝. 骨修复材料的研究进展 [J]. 世界科技研究与发展, 2001, 23(1): 33 - 38.
GUO Ying, LI Yubao. Research and development of orthopedic materials [J]. Science Research and Development in the World, 2001, 23(1): 33 - 38.
- [5] 郭晓东, 郑启新, 杜靖远, 等. 羟基磷灰石/聚 DL-乳酸复合材料在不同植入部位降解机制研究 [J]. 中国生物医学工程学报, 2001, 20(3): 200 - 205.
GUO Xiaodong, ZHEN Qixin, DU Jingyuan, et al. The biodegradable mechanism of HA/DL-PLA composite implanted in different parts in human being [J]. J Biomedicine Engineering of China, 2001, 20(3): 200 - 205.
- [6] Yasuda H Y, Mahara S, Umakoshi Y, et al. Microstructure and mechanical property of hydroxyapatite/calcium-deficient hydroxyapatite composites prepared by a colloidal process [J]. Materials Transactions, 2001, 42(11): 2392 - 2397.
- [7] 宋希文, 安胜利, 赵文广, 等. 氧化铝超细粉末的烧结特性 [J]. 兵器材料科学与工程, 2001, 24(2): 20 - 22.
SONG Xiwen, AN Shengli, ZHAO Wenguang, et al. Sintering characterisation of fine alumina [J]. Weapon Material Science and Engineering, 2001, 24(2): 20 - 22.
- [8] Joon B, Roderic S L. Biomaterials [M]. London: Plenum Press, 1992. 126 - 131.
- [9] de Grootk, Wolke J G E. Bioceramics in dentistry [J]. Bioceramics, 1995, 8: 274 - 278.
- [10] Ducheyne P, Hastings G. Metal and Ceramic Biomaterials, Vol II [M]. New York: CRC Press, 1984. 143 - 287.
- [11] Soballe K, Overgaard H J. The current status of hydroxyapatite coating of prostheses [J]. J Bone and Joint Surgery B, 1998, 78: 689 - 692.
- [12] Ruan J, Thomas D M, Huang B Y. Bioceramic composite [J]. Functional Materials, 1993, 24(6): 60 - 65.
- [13] Tampieri A, Celotti G, Szontagh F, et al. Sintering and characterization of HA and TCP bioceramics with control of their strength and phase purity [J]. Journal of Materials Science (Materials in Medicine), 1997, 8(8): 29 - 35.
- [14] ZHOU Jiming, ZHANG Xingdong, CHEN Jiyong, et al. High temperature characteristics of synthetic hydroxyapatite [J]. Journal of Materials Science (Materials in Medicine), 1993, 4(1): 83 - 85.
- [15] Litsky A S, Sandhage K H, Saw E, et al. Near net-shape fabrication of hydroxyapatite and HA-alloy composites [J]. Key Engineering Materials, 2001, 19(1): 101 - 114.
- [16] 吴其胜, 张少明. 机械力化学合成 CaTiO_3 纳米晶的研究 [J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(5): 479 - 483.
WU Qisheng, ZHANG Shaoming. CaTiO_3 nano crystals chemically synthesized via mechanics [J]. Silicate, 2001, 29(5): 479 - 483.
- [17] 朱永法, 曹立礼. Ti/SiO₂ 界面反应的研究 [J]. 真空科学与技术学报, 1994, 14(6): 390 - 396.
ZHU Yongfa, CAO Lili. Research on interface reaction in Ti/SiO₂ [J]. Vacuum Science and Technology, 1994, 14(6): 390 - 396.
- [18] Gomez-Vega J M, Saiz E, Tomsia A P, et al. Effect of bioglass granules on the physico-chemical properties of brushite cements [J]. Biomaterials, 2000, 21(2): 105 - 111.

Mechanical properties and microstructure of HA-Ti and HA-BG-Ti composited biomaterials

RUAN Jian-ming^{1, 2}, ZOU Jian-peng¹

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. Bioengineering Unit, Strathclyde University, Glasgow G4 0NW, UK)

Abstract: Sintering shrinkage and strength as well as their relationships with microstructure of HA-Ti binary and HA-BG-Ti ternary biocomposites were studied. The results show that the compressive strengths of HA-Ti binary and HA-BG-Ti ternary composites reach to the minimum of 76 MPa and the maximum of 180 MPa when Ti contents on the scale of 45% and 65% respectively. Comparing with the values between 58~79 MPa of HA-Ti binary composites' bending strength, HA-BG-Ti ternary composite's bending strength reaches to its maximum of 164 MPa when Ti contents equal to 45%~65% around. Brittle phase including calcium titanate and calcium carbonate and flaws impair the combination between Ti and HA particles in HA-Ti binary. Otherwise, a complex strong binding force accompanied by elemental diffusion of Si and Ti in HA-BG-Ti ternary composites could theoretically explain the great difference of mechanical properties between HA-BG-Ti ternary composites and HA-Ti binary composites.

Key words: HA-Ti biomaterial; sintering shrinkage; mechanical property; microstructure

(编辑 陈爱华)