

# 微波烧结多孔 $\beta$ -TCP/HA 双相生物陶瓷的性能\*

孙璐薇 冉均国 苟立 季金苟

(四川大学)

**摘 要** 用微波烧结法制备出多孔  $\beta$ -TCP/HA 双相生物陶瓷,研究了烧结温度、烧结时间及加热速度对生物陶瓷性能的影响.优化烧结工艺后,得到了平均晶粒尺寸约 400 nm,气孔率约 48%,强度为 1.10 MPa 的多孔  $\beta$ -TCP/HA 双相陶瓷.用微波烧结方法可以制备出良好的多孔  $\beta$ -TCP/HA 双相生物陶瓷,其线收缩率和抗压强度随着烧结温度的升高和烧结时间的延长而增大.与常规马弗炉烧结相比,在多孔  $\beta$ -TCP/HA 双相生物陶瓷的线收缩率和抗压强度相同的情况下,微波烧结温度降低了大约 100  $^{\circ}$ C,提高了烧结效率,降低了能耗.微波烧结钙磷生物陶瓷具有更好的生物活性.

**关键词** 无机非金属材料,多孔  $\beta$ -TCP/HA 陶瓷,微波烧结,烧结性能,显微结构,类骨磷灰石

**分类号** TQ174

**文章编号** 1005-3093(2004)04-0429-06

## Study on microwave sintering of porous $\beta$ -TCP/HA biphasic bioceramics

SUN Luwei RAN Junguo\*\* GOU Li JI Jin'gou

(College of Materials Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065)

\* Supported by National Key Basic Research and Development Program No.G1999064701.

Manuscript received November 3, 2003; in revised form April 1, 2004.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(028)85401280,

E-mail: crazy\_spinel@sina.com

**ABSTRACT** Porous  $\beta$ -TCP/HA biphasic bioceramics were sintered by a microwave processing system to improve both the mechanical strength and the bioactivity. Through the optimization of sintering conditions, such as the sintering temperature, the holding time and the heating speed, porous bioceramics with average crystal size of 400 nm, porosity of 48%, and tensile strength of 1.10 MPa were prepared. To achieve similar linear shrinkage and tensile strength, the microwave sintering temperature reduced about 100  $^{\circ}$ C. The comparison between conventional sintered specimens and microwave sintered specimens showed that the latter exhibit smaller grain size and higher tensile strength. After immersion in simulated body fluid, the amount of bone-like apatite formed on the specimens sintered by microwave processing system was more than that of specimens sintered by conventional furnace. The results indicate that it is possible to improve both the mechanical strength and bioactivity of Ca-P bioceramics by microwave sintering.

\* 国家重点基础研究发展计划 G1999064701 资助项目. 2003 年 11 月 3 日收到初稿; 2004 年 4 月 1 日收到修改稿.  
本文联系人: 冉均国, 教授, 成都市 610065, 四川大学无机材料系

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, porous  $\beta$ -TCP/HA biphasic ceramic, microwave sintering, sintering properties, microstructure, bone-like apatite

目前,多采用马弗炉烧结法制备钙磷生物陶瓷.为了提高材料的生物学活性,需要适当降低烧结温度和缩短烧结时间,而为了提高材料的强度常又需要提高烧结温度和延长烧结时间.可见,采用常规马弗炉烧结法,很难同时提高材料强度和增加材料生物学活性.20世纪80年代后期微波烧结有了迅速发展.国内外不少学者均发现微波烧结具有许多常规烧结无法比拟的优点<sup>[1~4]</sup>.人体的骨骼和牙齿内的HA晶粒尺寸远小于马弗炉烧结的HA的晶粒尺寸<sup>[5]</sup>.晶粒尺寸小有利于增大HA材料的溶解度,进而促进其生物降解性<sup>[6]</sup>.多孔 $\beta$ -TCP/HA双相生物陶瓷具有可调节降解性能,能较好地控制生物材料被组织吸收和取代的过程,具有比致密的钙磷材料更好的骨诱导性,因而在作为骨组织替换材料、药物载体材料和组织工程支架材料等方面受到了愈来愈多的重视<sup>[7~9]</sup>.本文用微波烧结系统制备含有碳酸根的多孔 $\beta$ -TCP/HA双相陶瓷,研究制备工艺对其力学性能和生物学活性的影响.

## 1 实验方法

### 1.1 多孔 $\beta$ -TCP/HA双相生物陶瓷的制备

采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CaCO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 反应体系,以改进的中和法制备含部分 $\text{CO}_3^{2-}$ 的 $\beta$ -TCP/HA双相粉末,反应温度为80℃,反应最终pH值控制为7.反应完全后,将反应物过滤,洗涤,沉淀物在80℃干燥得到前驱体.将干燥后的前驱体粉末、尺寸为300~400 $\mu\text{m}$ 的球形硬脂酸(大孔成孔剂)、尺寸为30 $\mu\text{m}$ 的硬脂酸和聚乙烯醇缩丁醛粉末(微孔成孔剂)和浓度为4%的聚乙烯醇溶液(粘结剂)按一定比例混合均匀,在7MPa的压力下压制成直径5mm高6mm的圆柱素坯.将素坯在80℃烘干排出硬脂酸并在200℃碳化后,按设定的烧结制度分别进行微波烧结和常规烧结.样品的微波烧结在微波频率2.45GHz的自制多模谐振腔中进行,采用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 空心球和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纤维作为保温体,用不同的烧结工艺完成微波烧结,用红外测温仪监测烧结温度.常规烧结在马弗炉中进行,烧结工艺为1150℃保温2h,炉冷.

### 1.2 模拟体液浸泡样品

用模拟体液<sup>[10]</sup>(SBF)浸泡样品,研究样品上类骨磷灰石的形成.SBF的主要成分与人体血浆的无机成分基本相同(见表1),用三羟甲基氨基甲烷和1:4的盐酸溶液调其pH值为7.4.样品放在装有适量SBF溶液的广口瓶中,放入36.5℃的恒温摇床,14d后取出洗净,在50℃烘干,待测.

表1 模拟体液的主要成分和离子浓度

Table 1 Composition and ion concentration of SBF solutions/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$
Blood plasma	142.0	5.0	2.5	1.5	27.0	103.0	1.0	0.5
SBF	142.0	5.0	2.5	1.5	4.2	147.8	1.0	0.5

### 1.3 分析测试

用扫描电子显微镜观察烧结样品和 SBF 浸泡后样品的形貌 (SEM); 用阿基米德法测定烧结样品的气孔率; 用电子万能材料试验机测试样品的抗压强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结工艺对 $\beta$ -TCP/HA 陶瓷性能的影响

由图 1 可见, 在 900~1300 °C 的范围内, 随着烧结温度 (微波源功率) 的升高多孔陶瓷制品的线收缩率增大, 抗压强度增大, 有近似线性的关系。这与常规烧结的情况相似。但是达到与常规烧结相近的线收缩率和抗压强度, 微波烧结的温度降低了约 100 °C。Janney 等<sup>[4]</sup>认为, 在微波场的作用下, 材料内部分子的动能增加, 降低了烧结活化能, 增强了扩散动力, 从而可以在较低的温度下烧结样品。在 28 GHz 的微波场中进行高纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷的微波烧结, 所需活化能为 170 kJ/mol, 只有常规烧结所需活化能 (575 kJ/mol) 的三分之一。继续增大微波功率, 样品气孔率减小, 最终会消失, 烧成致密陶瓷。图 2 表明, 在烧结温度为 1050 °C 的情况下, 随着烧结时间的增加, 样品的线收缩率增大, 抗压强度增大。在烧结时间小于 8 min 的阶段, 烧结时间的增加导致的样品收缩率变化不大; 烧结时间在 8~10 min 之间时, 烧结性能随时间的变化显著。其原因是, 在这段时间内样品从微波场吸收能量, 在多孔陶瓷材料中气孔的物质传递沿晶界快速扩散, 导致陶瓷致密度提高, 孔隙率降低。当线收缩率达到 16%, 如果继续延长烧结时间, 收缩率几乎不再发生变化, 得到致密陶瓷材料。线收缩率数据可以部分反映生物陶瓷的致密度、强度等性能参数。线收缩率越大, 表面积越小, 陶瓷的致密度变高, 强度随之提高, 但其生物学活性等可能降低。在图 2 中, 当烧结时间 9 min 时, 没有因为烧结时间过长而使晶粒长大, 多孔  $\beta$ -TCP/HA 双相生物陶瓷既有较高的强度, 又有较好的生物学活性。

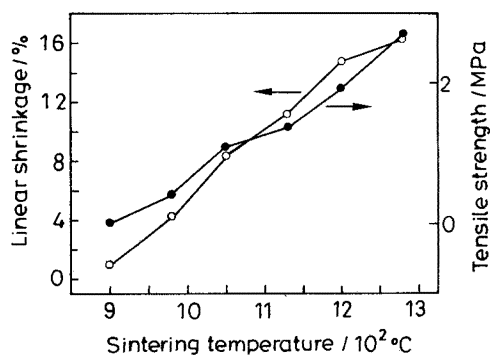


图 1 烧结温度对烧结性能的影响

Fig.1 Effects of the sintering temperature on sintering performance

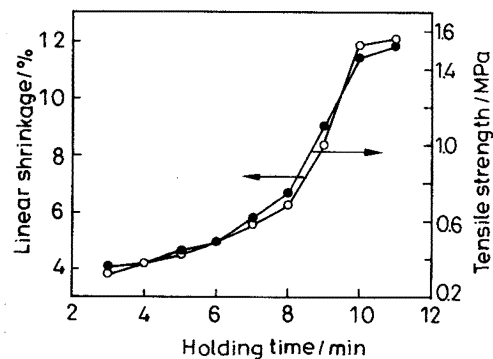


图 2 烧结时间对烧结性能的影响

Fig.2 Effects of the holding time on sintering performance

烧结温度为 1050 °C, 烧结时间 9 min, 改变加热速率,  $\beta$ -TCP/HA 陶瓷的性能列于表 2。

表 2 加热速率对烧结性能的影响

Table 2 Effects of the heating speed on sintering performance

Heating speed/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	Linear shrinkage/%	Tensile strength/MPa
10	8.66	1.16
20	8.57	1.14
40	8.33	1.10
80	5.72	0.67

如果加热速率太高 ( $80\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), 样品出现裂纹 (图 3), 强度低, 不能得到较好的烧结样品; 加热速率较低使材料的线收缩率和抗压强度略有提高, 但影响不是很明显, 同时将加倍延长烧结时间, 增加能耗. 在实验中可取升温速率为  $20\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

## 2.2 常规烧结与微观烧结样品的内部形貌比较

由图 4 可见, 两种样品中的晶粒均已形成瓶颈连接的陶瓷, 线收缩率结果相近. 微波烧结的晶粒尺寸小约为  $400\text{ nm}$ (图 4a), 而常规烧结的晶粒尺寸较大, 约为  $1\text{ }\mu\text{m}$ (图 4b). 微波烧结的加热速率高, 烧结时间短, 陶瓷材料的晶界扩散和晶格扩散有可能大大超过了导致晶粒长大

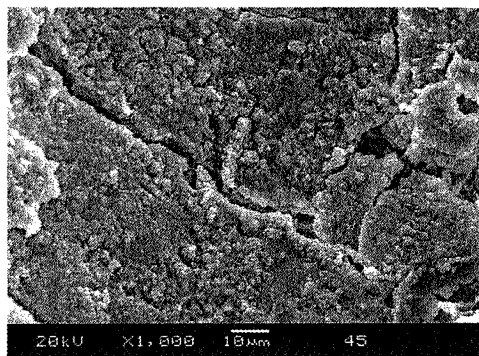


图 3 出现裂纹样品的 SEM 照片

Fig.3 SEM photograph of the specimen with crack

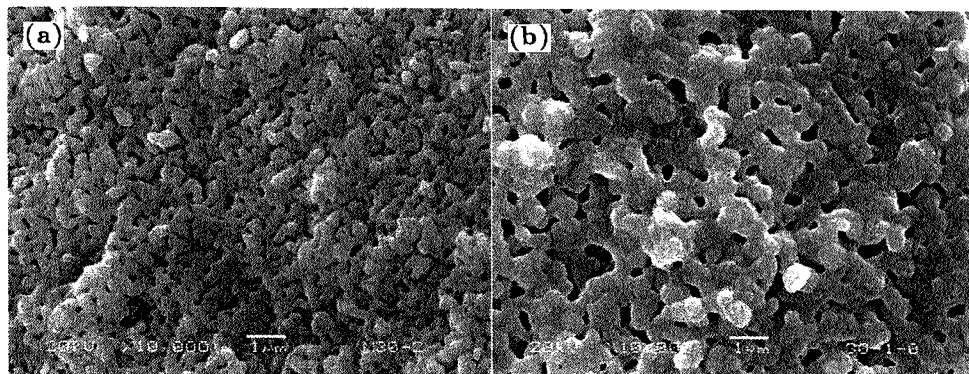


图 4 微波烧结 (a) 和常规烧结 (b) 样品的 SEM 照片

Fig.4 SEM photograph of the specimen sintered by a microwave system (sintering temperature  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sintering time 9 min, rising speed of the temperature  $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) (a) and conventional furnace (sintering temperature  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sintering time 2 h) (b)

的表面扩散, 从而抑制了晶粒的长大. 得到细晶粒材料, 有利于提高钙磷陶瓷的强度和生物学活性. 同时, 烧结样品为双相陶瓷, 在其中存在着复合体系中不同的组分或相发生局部加热的潜在优势<sup>[11]</sup>.  $\beta$ -TCP 和 HA 是两种不同的材料, 其介电损耗因子不同, 在电磁场中的吸波能力不同, 但是在微观尺度上是完全均匀分布的. 在升温过程中, 介电损耗因子大的材料可以吸收更多的微波能, 产生局部加热, 促进晶粒间的瓶颈连接.

### 2.3 多孔 $\beta$ -TCP/HA 双相生物陶瓷的生物学活性

植入体内的钙磷材料会发生溶解、沉淀和离子交换等连续反应, 在表面形成类骨磷灰石层, 类骨磷灰石的形成是发生骨诱导和新骨形成的关键步骤<sup>[12]</sup>. 因此, 观察类骨磷灰石的形成情况是评价钙磷材料生物学活性的较好方法.

图 5 表明, 在模拟体液中浸泡后, 在微波烧结 (图 5a) 和常规烧结 (图 5b) 的多孔  $\beta$ -TCP/HA 双相生物陶瓷样品上都生成了不同于原来底物的沉积物. 用微波烧结的样品, 其类骨磷灰石的量明显多于常规马弗炉烧结的样品, 这是用微波烧结的样品晶粒尺寸较小的缘故. 根据 Ostulid-Freudlich 方程<sup>[13]</sup>, 小颗粒的溶解度大于大颗粒的溶解度. 微波烧结的样品晶粒小, 有利于增大材料的溶解度. 同时, 微波烧结的样品烧结温度低, 烧结时间也短, 其结晶度也可能低于常规马弗炉烧结法, 这些都有利于增大材料的溶解度. 溶解下来的离子进入 SBF 溶液中, 有利于提高材料表面附近的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  等离子浓度, 使局部浓度升高, 易于形成晶核, 生长成类骨磷灰石. 这些结果表明, 用微波烧结的多孔  $\beta$ -TCP/HA 双相陶瓷具有更好的生物学活性.

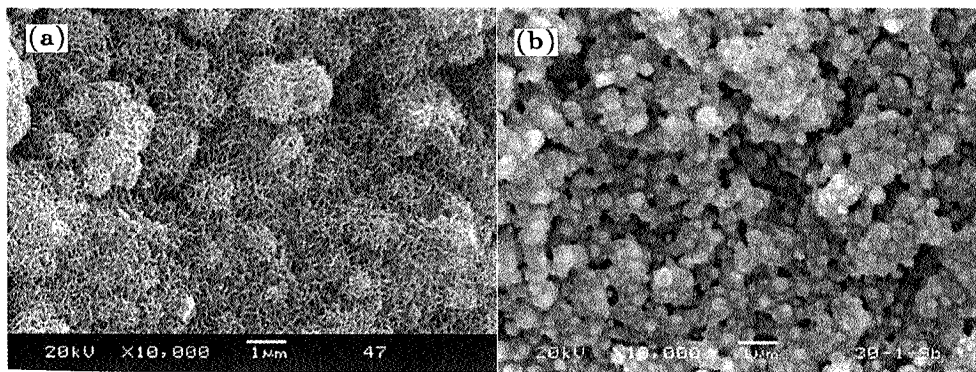


图 5 微波烧结 (a) 和常规烧结 (b) 样品浸泡后的 SEM 照片

Fig.5 SEM micrographs of (a) microwave sintered and (b) conventional sintered specimens after immersion in SBF

## 3 结 论

用微波烧结方法可以制备出良好的多孔  $\beta$ -TCP/HA 双相生物陶瓷, 其线收缩率和抗压强度随着烧结温度的升高和烧结时间的延长而增大. 与常规马弗炉烧结相比, 在多孔  $\beta$ -TCP/HA 双相生物陶瓷的线收缩率和抗压强度相同的情况下, 微波烧结温度降低了大约  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 提高了烧结效率, 降低了能耗. 微波烧结钙磷生物陶瓷具有更好的生物活性.

## 参考文献

- 1 M.A.Janney, H.D.Kimrey, M.A.Schmidt, J. Am. Ceram. Soc., **74**(7), 1675(1991)
- 2 ZHANG Jinsong, CAO Lihua, YANG Yougjin, SHEN Xuexun, SHEN Zhixiang, XIA Fei, Materials Review, **2**, 34(1994)  
(张劲松, 曹丽华, 杨永进, 沈学逊, 沈志翔, 夏非, 材料导报, **2**, 34(1994))
- 3 Jinsong Zhang, Lihua Cao, Yongjin Yang, Yunsiang Diao, Xuexuan Shen, J. Mater. Sci. Technol., **15**(5), 419(1999)
- 4 ZHANG Jinsong, YANG Yougjin, CAO Lihua, DIAO Yunxiang, SHEN Xuexun, Chinese Journal of Materials Research, **13**(6), 587(1999)  
(张劲松, 杨永进, 曹丽华, 刁云翔, 沈学逊, 材料研究学报, **13**(6), 587(1999))
- 5 FENG Jingwei, WEN Shulin, Science In China (Series A), **3**, 332(1991)  
(冯景伟, 温树林, 中国科学 A 辑, **3**, 332(1991))
- 6 Mark T. Fulmer, Ira C Ison, Christine R. Hankermayer, Brent R. Constantz, Hohn Ross, Biomaterials, **23**, 751(2002)
- 7 B.Grimm, A.W.Miles, I.G.Turner, J. Mater. Sci: Materials in Medicine, **12**, 929(2001)
- 8 R.Z.Legeros, S.Lin, R.Rohanizadeh, J. Mater. Sci: Materials in Medicine, **14**, 201(2003)
- 9 G.Daculsi, Biomaterials, **19**, 1473(1998)
- 10 T.Kokubo, S.Ito, T.Yamamuro, J. Biomed. Mater. Res., **24**, 331(1990)
- 11 Sung-Tag Oh, Ken-ichi Tajima, Motohide Ando, Tatsuki Ohji, Materials Letters, **48**, 215(2001)
- 12 J.D.de Bruijn, H.Yuan, R.Dekker, Osteoinductive Biomimetic Calcium-Phosphate Coatings and their Potential Use as Tissue-Engineering Scaffolds, in Bone Engineering, edited by Davies JE (Toronto, Canada, em squared incorporated, 2000) p.421
- 13 L Xiuha, Xishun Zhou trans., *Dissolution Equilibrium in Analytical Chemistry* (Beijing, People's Education Press, 1980) p.244  
(L 休哈著, 周锡顺译, 分析化学中的溶解平衡 (北京, 人民教育出版社, 1980) p.244)