

# 羟基磷灰石/氟金云母复合的生物玻璃陶瓷的力学性能

郑治<sup>1,2</sup>, 黄伯云<sup>1</sup>, 谭彦妮<sup>1</sup>, 单小宏<sup>1</sup>, 刘咏<sup>1</sup>

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙, 410083;  
2. 中南大学湘雅三医院, 湖南长沙, 410013)

**摘要:** 通过粉末冶金方法制备羟基磷灰石玻璃/氟金云母生物医用玻璃陶瓷材料。利用力学性能检测、显微观察和相成分分析等手段, 研究烧结温度以及玻璃相含量对材料抗弯强度、断裂韧性和硬度等力学性能的影响。结果表明: 随着烧结温度的升高, 材料的致密度不断提高, 力学性能也得到改善, 对于含80%氟金云母的玻璃陶瓷而言, 抗弯强度从1000℃的55.1 MPa, 提高到1100℃的120.1 MPa。随着玻璃陶瓷中氟金云母的增加, 材料的抗弯强度、弹性模量、断裂韧性都有所提高。当氟金云母的含量达到80%时, 得到的玻璃陶瓷复合材料的力学性能最佳。组分对HA/FG生物医用玻璃陶瓷力学性能的影响主要归因于其对材料致密度、相组成和结晶度的作用。

**关键词:** 羟基磷灰石; 氟金云母; 生物医用材料; 力学性能

中图分类号: TQ171

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2009)03-0638-06

## Mechanical properties of hydroxyapatite/fluorophlogopite bioglass-ceramics prepared by powder metallurgy

ZHENG Zhi<sup>1,2</sup>, HUANG Bai-yun<sup>1</sup>, TAN Yan-ni<sup>1</sup>, SHAN Xiao-hong<sup>1</sup>, LIU Yong<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;  
2. 3rd Xiangya Hospital, Central South University, Changsha 410013, China)

**Abstract:** Hydroxyapatite/mica biomedical glass-ceramics were prepared by powder metallurgy. The effects of sintering temperature and composition on bending strength, fracture toughness and hardness were studied through mechanical properties test, microstructure observation and phase constitution analyses. The results show that with sintering temperature increasing, the density increases and the mechanical properties are improved. For the glass-ceramics with 80% mica, the bending strength increases from 55.1 MPa after sintered at 1000℃ to 120.1 MPa after being sintered at 1100℃. With the increase of mica content, the bending strength, elastic modulus and fracture toughness increase. The effects of composition on mechanical properties are attributed to its effects on density, phase constitution and crystallinity.

**Key words:** hydroxyapatite; fluorophlogopite; biomaterials; mechanical properties

羟基磷灰石是一种重要的生物医用陶瓷材料; 但由于其较差的力学性能, 特别是强度和韧性低, 限制了其作为较大载荷部位的应用<sup>[1]</sup>。目前, 通过HA与其他的生物玻璃或高分子材料等进行复合来提高材料

的力学性能<sup>[2-5]</sup>, 是该类材料主要的研究方向。生物玻璃陶瓷复合材料由于可以通过改变材料的组分或者是改变显微结构来获得满足生物材料所要求的力学性能, 受到广泛关注。

收稿日期: 2008-10-22; 修回日期: 2009-03-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30370412, 30670558)

通信作者: 郑治(1966-), 男, 湖南常德人, 研究员, 博士研究生, 从事医用生物材料的制备与应用研究; 电话: 0731-8618663; E-mail: zheng0813@163.com

Na<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> 系列玻璃是最早被研究和临床应用的生物活性玻璃材料,其中最典型的是 Hench 等<sup>[6]</sup>于 1971 年研制的 45S5 玻璃,其组成为 Na<sub>2</sub>O 24.5%, CaO 24.5%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 6%, SiO<sub>2</sub> 45%。这种玻璃的特点是不仅对人体无害,与骨组织亲和性好,而且能与周围的骨组织牢固结合。日本京都大学小久保正教授于 1982 年研制出了含 38%左右的磷灰石(Apatite)和 34%左右硅灰石(wollastonite)的微晶玻璃,也就是通常所说的 A/W 玻璃<sup>[7]</sup>。这种玻璃不仅具有较好的力学性能,而且能与人体组织形成较强的生物化学结合。1983 年, Holland 等<sup>[2-3]</sup>研制出商品名为“bioverit”的可切削生物微晶玻璃,其主晶相为磷灰石和金云母晶体 [(Na, K)Mg<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)F<sub>2</sub>], 可由 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-F<sup>-</sup>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统的磷酸盐玻璃经过一定的热处理工艺后得到。可切削玻璃陶瓷的这种性能来源于在热处理过程中析出的云母相。云母晶体具有片层状的结构以及(001)面层状间良好的解理性,使得云母具有可切削加工性。同时,析出的磷灰石赋予了材料生物活性<sup>[8-9]</sup>。因此,采用羟基磷灰石和云母玻璃陶瓷复合既能利用材料的生物活性,又使材料具备了较好的力学性能,在人体较大载荷植入部位方面具有广泛的应用前景。目前,该类材料主要是通过熔炼以及后续热处理方法制备。相对于熔炼方法而言,粉末冶金方法具有材料制备温度低,成分组合方便,显微组织均匀等优点,因而也是制备生物玻璃陶瓷的重要手段。本文作者在前期工作中采用粉末冶金方法制备出羟基磷灰石/氟金云母玻璃陶瓷材料,并初步评估了其力学性能<sup>[10]</sup>,主要针对不同组元对材料强度、硬度和断裂韧性的影响进行较深入的研究。

## 1 实验过程

### 1.1 原料粉末的制备

将分析纯的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 和 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 晶体分别配成浓度为 0.32 mol/L 和 0.19 mol/L, 体积比为 1:1.1 的溶液,然后用氨水将 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液的 pH 值调节到 11~12,将(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶液缓慢地加入到 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中,同时不停地搅拌和滴入氨水使溶液 pH 值保持在 11~12。经过 24 h 后,将清洗后的沉积物在高压釜中 180 °C, 5 MPa 处理 3 h。

将氟金云母玻璃原料(表 1)所示充分混和均匀后,在硅钼棒炉 1 450 °C, 保温 2 h, 充分熔化;将熔体倒

入水中进行淬火,获得玻璃态的氟金云母;然后对其进行球磨,过孔径为 75 μm 筛后备用。

表 1 制备氟金云母(FG)的原料及组成

**Table 1** Material and composition of prep fluorophlogopite

摩尔分数/%				
SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaF <sub>2</sub>
57.3	15	11.5	5.4	10.8

### 1.2 复合材料的制备

将氟金云母(FG)和羟基磷灰石(HA)的原料粉末按照表 2 中成分混和 24 h。将粉末进行压制,压力为 100 MPa,压坯的密度为理论密度的 78%。随后,压坯在马弗炉进行烧结,烧结温度分别为 1 000, 1 050 和 1 100 °C, 保温时间为 1.5 h, 随炉冷却。

表 2 氟金云母和羟基磷灰石的化学成分

**Table 2** Composition of fluorophlogopite and hydroxyapatite

质量分数/%	
HA	FG
50	50
40	60
30	70
20	80

### 1.3 材料性能检测

烧结坯的相对密度利用阿基米德原理进行测量,抗弯强度和弹性模量在万能试验机上测量,显微硬度的测量在 POLYVRA-MET 型光学显微镜上进行。材料的断裂韧性的测量采用 Parmquist 方法<sup>[11]</sup>。在 HD9-45 型硬度计上测量材料的硬度,载荷为 98 N,加载时间为 15 s,采用以下公式计算材料的维氏硬度: $H=1.854 4 P/d^2$ 。其中: $H$  为维氏硬度,MPa; $P$  为压头载荷,N; $d$  为压痕对角线的平均值,μm。采用压痕法测量材料的断裂韧性,在 500 倍的 XJP-200 型金相显微镜下测量压痕的对角线长度和压痕裂纹的长度,采用下式计算材料的断裂韧性:

$$K_{IC}=0.16 H a^{1/2}(c/a)^{-3/2}.$$

式中: $K_{IC}$  为断裂韧性,MPa·m<sup>1/2</sup>; $H$  为维氏硬度,MPa; $a$  为压痕对角线的一半,μm; $c$  为裂纹的平均长度,μm。断裂韧性值的测量和计算取多次平均值。

玻璃陶瓷材复合材料的显微组织通过对断口进行腐蚀,腐蚀剂由质量百分比为 5%的 HF 和 5%的 HNO<sub>3</sub> 以 1:1 配制,腐蚀时间为 3~4 s,在扫描电镜下观察。

## 2 结 果

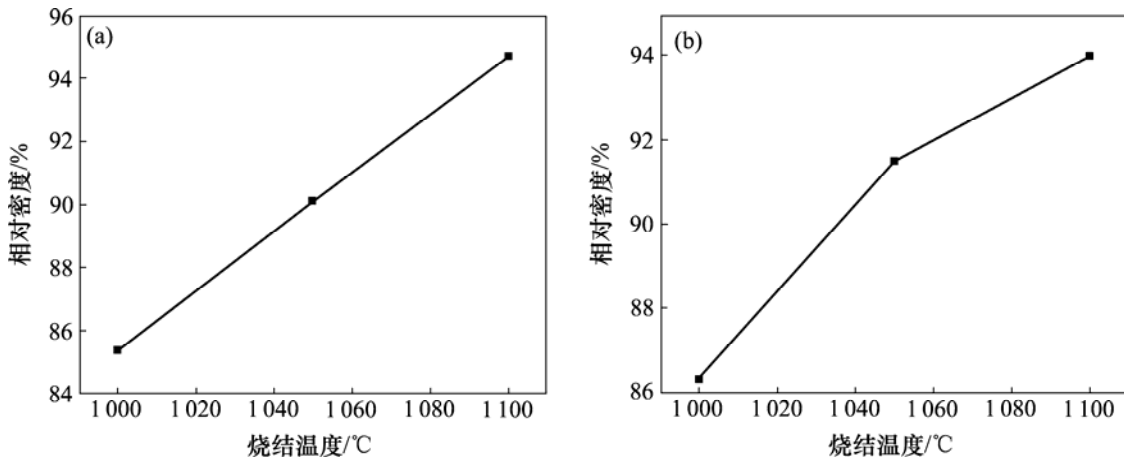
### 2.1 力学行为

组分为 20% HA 80% FG 和 30% HA 70% FG 2 种样品的致密度和抗弯强度随温度的变化如图 1 和图 2 所示。可以看出,致密度随着温度的升高而升高,在 1 100 °C 下,致密度达到最大值,这 2 种成分分别达到 94.7%和 94.0%。

从图 2 可以看出,组分为 20% HA 80% FG 和 30%

HA 70% FG 的 HA/FG 2 种玻璃陶瓷复合材料的抗弯强度随烧结温度的变化如下:随烧结温度的升高,材料的抗弯强度增大,在 1 100 °C 时分别为 120.1 MPa 和 78.2 MPa。从图 3 中可以看出,在烧结温度 1 100 °C 下,材料的抗弯强度以及弹性模量随组分的变化如图 3 所示。可见,随着 FG 含量的增加,材料的抗弯强度和弹性模量都明显增加。

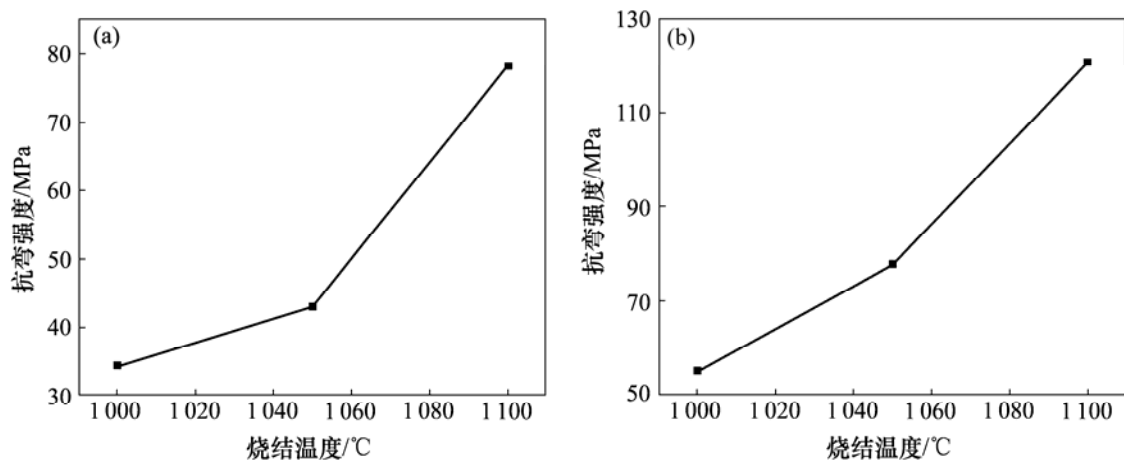
图 4 所示为 1 100 °C 时,玻璃陶瓷的显微硬度和断裂韧性随组分的变化。从图 4 可以看出,材料的显微硬度随材料中氟金云母的增加而增加。断裂韧性也随着材料中氟金云母含量的增加而增加,当氟金云母的含量达到 80%时,材料的断裂韧性达到最大值 2.13 MPa·m<sup>1/2</sup>,而纯 HA 的断裂韧性仅为 1.27 MPa·m<sup>1/2</sup>,这表明材料的韧性得到明显的提高。



(a) 20% HA; (b) 30% HA

图 1 生物玻璃陶瓷材料的致密度与烧结温度的关系

Fig.1 Relationship between bioglass-ceramics density and sintering temperature



(a) 30% HA; (b) 20% HA

图 2 生物玻璃陶瓷材料的抗弯强度与烧结温度的关系

Fig.2 Relationship between bioglass-ceramics bending strength and sintering temperature

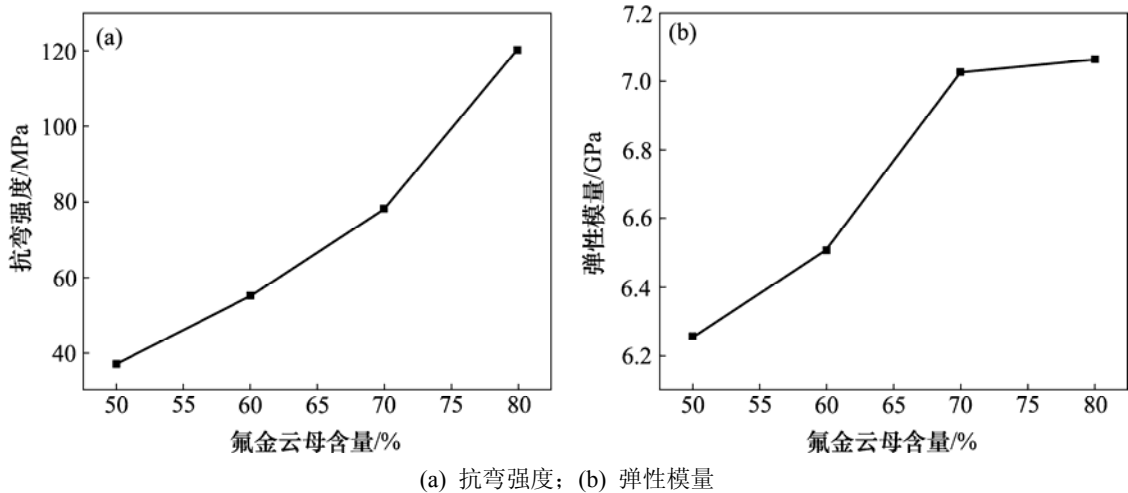


图 3 生物玻璃陶瓷材料的抗弯强度以及弹性模量随组分的变化

Fig.3 Dependences of bending strength and elastic modulus of bioglass-ceramics on their constituents

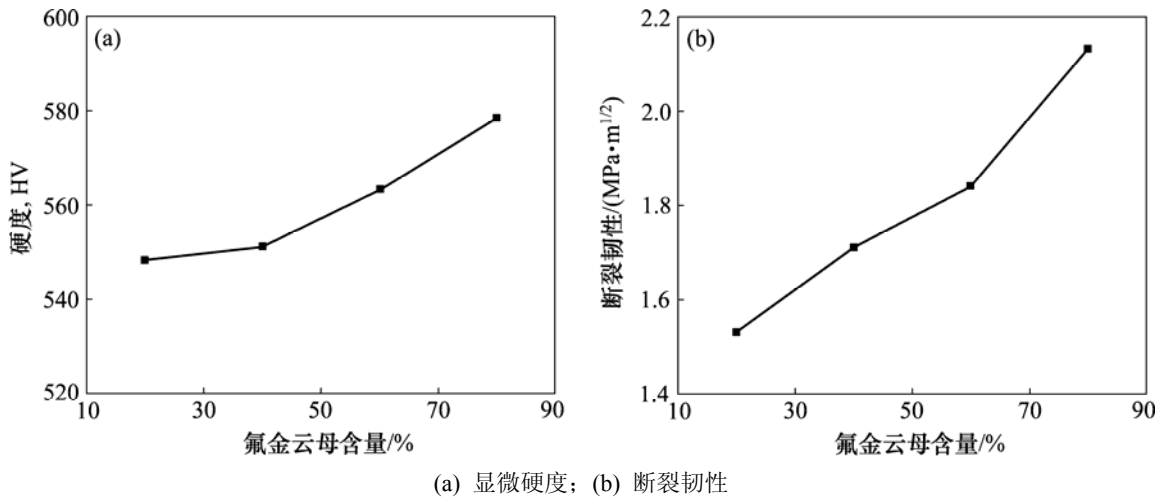


图 4 生物玻璃陶瓷材料的显微硬度和断裂韧性随组分的变化

Fig. 4 Dependences of microhardness and fracture toughness of bioglass-ceramics on their constituents

2.2 相成分分析和显微组织

含 50% HA 的烧结坯的相成分分析如图 5 所示。结果表明, 在经过烧结后, HA 没有发生明显的分解和脱水反应, 玻璃相发生明显的结晶, 由氟金云母 (NaMg<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub>) 和霞石 (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 两相组成。同时从图中可以看出, 纯 FG 粉末在经过 2 h 的煅烧后, 仍然存在有大量的玻璃相, 而 FG 在与 HA 混和煅烧 2 h 后, 只含有少量的玻璃相。因此, HA 有助于玻璃相的晶化。

图 6 所示为在不同温度下组分为 20% HA 80% FG 玻璃陶瓷复合材料的显微组织。从图中可以看出, 随着烧结温度的升高, 玻璃中析出的晶相增加, 晶粒的长径比变大。同时从图 6(a) 可以看出, 在较低温度时, 晶粒中还含有较小的孔洞。

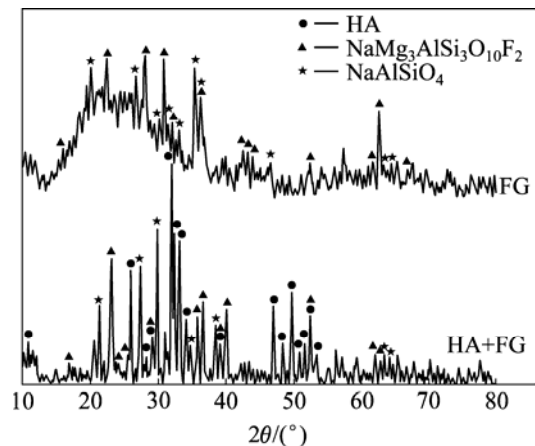
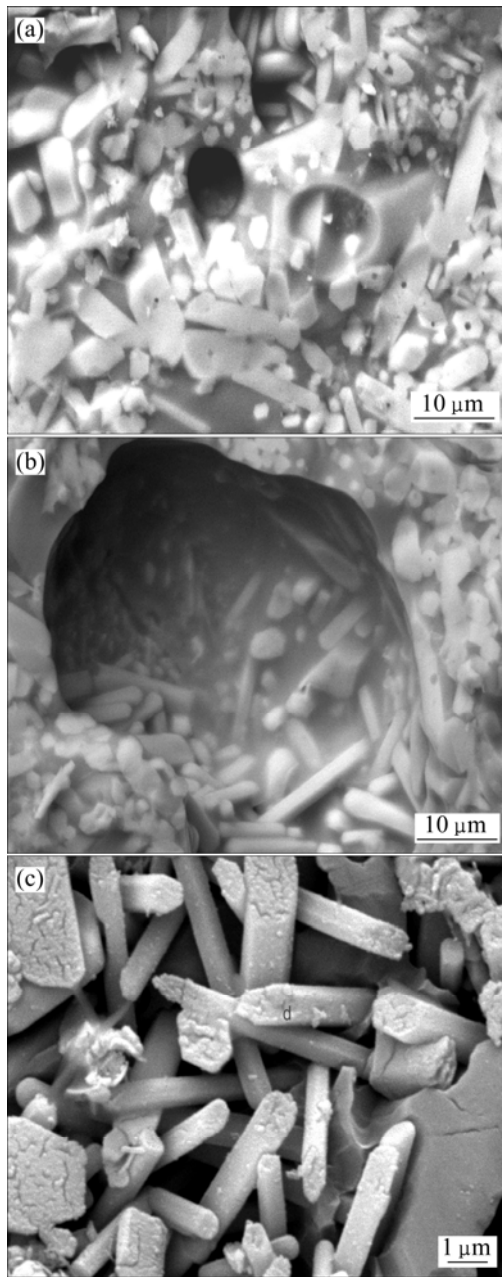


图 5 FG 和玻璃陶瓷经过 1100 °C 烧结后的相组成  
Fig.5 Phase constituents of FG and glass-ceramics after sintering at 1100 °C



(a) 1050 °C; (b) 1100 °C; (c) 1100 °C, 高倍

图 6 20% HA 80% FG 玻璃陶瓷在不同烧结温度下的显微组织

Fig.6 Microstructures of glass-ceramics of 20% HA and 80% FG after sintering at different temperatures

### 3 讨论

#### 3.1 组分对材料力学性能的影响

从以上结果可以看出,在一定的温度下,随着原料中玻璃组分(FG)的增加,材料的抗弯强度、弹性模量和断裂韧性均变大。这主要是由于云母玻璃陶瓷本

身具有较好的力学性能。由于云母晶体的生长具有各向异性,平行于柱状方向的生长速率远远大于垂直片层方向的生长速率,从而使得晶粒的长径比很大。通过针状晶体的相互交叉,形成网络结构,使得材料具有较好的强度和韧性<sup>[12-13]</sup>。因此云母玻璃成分含量的增加无疑会提高复合材料的力学性能。另一方面,由于云母玻璃在高温下的流动性好,在烧结过程中容易发生致密化,而羟基磷灰石为晶粒材料,烧结后期主要发生塑性流动、晶界迁移等相对较慢的致密化过程,因而较难致密化。随着云母玻璃含量的增加,材料越容易致密化,密度也越高。粉末冶金材料的力学性能与其致密度密切相关,少量的残余孔隙都会大幅降低材料力学性能。因此,从烧结致密化的角度来讲,云母玻璃含量的增加有助于材料强度和韧性的提高。

随着材料中氟金云母玻璃含量的增加,复合材料的硬度变化不是很明显。这主要是由于氟金云母玻璃本身的硬度不高<sup>[14]</sup>。云母是一种层状晶体,层与层之间具有较弱的结合力,与石墨的结构比较接近。这也是该类材料具有可加工性的原因。材料的硬度与抗弯强度由于测试的应力状态不一致,其结果并不是一一对应的关系<sup>[15-16]</sup>。

#### 3.2 烧结工艺对材料微观组织的影响

由图 1 可知,随着烧结温度的提高,材料的致密度得到提高。这主要是由于在组分一定的情况下,烧结初期,颗粒间的孔隙较多,而且尺寸较大,随着烧结温度的提高,颗粒发生重排,同时玻璃相的黏度降低,促进物质的扩散,使得玻璃相填充到颗粒间的孔隙中,从而提高了材料的致密度。对于硅酸盐体系,温度提高 100 °C,黏度降低 1000 倍,提高烧结温度,玻璃熔体黏度变小,有利于材料致密度的提高<sup>[17]</sup>。然而,由于 HA/FG 玻璃陶瓷烧结属于粘性流动烧结机制,烧结温度的提高在降低玻璃相的黏度的同时,也加快了晶体的生长速度。在较高的温度下,晶化组织较粗大,具有较高的长径比。

HA 的添加会促进云母玻璃的析晶过程。一方面 HA 中的 Ca 离子能够扩散进入云母中,促进晶体形成。Tomoko 等<sup>[18]</sup>的研究结果表明,Ca 原子取代云母中的 Na,作为中间层间结合的原子。另一方面,HA 作为成核剂,为云母晶体的成核提供位置,促进了玻璃的分相。云母玻璃晶化程度的提高,会显著降低其高温黏度,减缓物质流动过程,从而对致密化不利。因此,HA 含量的增加会降低材料的致密度。

## 4 结 论

a. 当烧结温度小于 1 100 °C 时,随着烧结温度的提高,材料的致密度不断提高,力学性能也得到改善,对于含 80% FG 的玻璃陶瓷而言,抗弯强度从 1 000 °C 时的 55.1 MPa,提高到 1 100 °C 的 120.1 MPa。

b. 随着玻璃陶瓷中氟金云母的增加,材料的抗弯强度、弹性模量、断裂韧性都有所提高。而硬度变化不明显。当氟金云母的含量达到 80% 时,在 1 100 °C 下烧结 2 h 时,得到的玻璃陶瓷复合材料的力学性能最佳。

c. 组分对 HA/FG 生物医用玻璃陶瓷力学性能的影响主要归因于其对材料致密度、相组成和结晶度的作用。

### 参考文献:

- [1] 刘咏,刘芳,周科朝. 燃烧合成-水热法制备生物陶瓷涂层[J]. 中南工业大学学报, 2002, 33(6): 604-607.  
LIU Yong, LIU Fang, ZHOU Ke-chao. Preparation of bioceramics coatings by combustion synthesis-hydrothermal method[J]. Journal of Central South University of Technology, 2002, 33(6): 604-607.
- [2] Vogel W, Höland W, Naumann K, et al. Development of machinable bioactive glass-ceramics for medical uses[J]. J Non-Cryst Solids, 1986, 80: 34-51.
- [3] Höland W, Wange P, Naumann K, et al. Control of phase formation process in glass-ceramics for medicine and technology[J]. J Non-Cryst Solids, 1991, 129: 152-162.
- [4] Skrtic D, Antonucci J M, Eanes E D. Improved properties of amorphous calcium phosphate fillers in remineralizing resin composites[J]. Dent Mater, 1996, 12(5/6): 295-301.
- [5] Santos C, Luklinska Z B, Clarke R L, et al. Hydroxyapatite as a filler for dental composite materials: Mechanical properties and *in vitro* bioactivity of composites[J]. J Mater Sci: Mater in Med, 2001, 12(7): 565-573.
- [6] Gheysen G, Ducheyne P, Hench L L, et al. Bioglass composites: A potential material for dental application[J]. Biomaterials, 1983, 4: 81-84.
- [7] Kokubo T. Bioactive glass ceramics: Properties and applications[J]. Biomaterials, 1991, 12: 155-163.
- [8] Taruta S, Watanabe K, Kitajima K, et al. Effect of titania addition on crystallization process and some properties of calcium mica-apatite glass-ceramics[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 321(1/2): 96-102.
- [9] Taruta S, Mukoyama K, Suzuki S S, et al. Crystallization process and some properties of calcium mica-apatite glass-ceramics[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 296(3): 201-211.
- [10] 向其军,刘咏,黄伯云,等. 粉末冶金法制备云母/羟基磷灰石玻璃陶瓷[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(suppl 3): 409-412.  
XIANG Qi-jun, LIU Yong, HUANG Bai-yun, et al. Preparation of mica/hydroxyapatite glass-ceramics by powder metallurgy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(suppl 3): 409-412.
- [11] 江筱玲. 精细陶瓷材料断裂韧性的测量[J]. 硬质合金, 1998, 15(3): 171-175.  
JIANG Xiao-lin. Measure of fracture toughness for fine ceramic material[J]. Cemented Carbide, 1998, 15(3): 171-175.
- [12] Hill T J, Mecholsky J J, Anusavice A J. Fractural analysis of toughening behavior in 3BaO-5SiO<sub>2</sub> glass-ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(8): 545-554.
- [13] 何峰,王怀德,邓志国. CaO 对 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统微晶玻璃的析晶程度和性能的影响[J]. 中国陶瓷, 2002, 38(4): 4-6.  
HE Feng, WANG Huai-de, DENG Zhi-guo. Influence of CaO content on crystallization degree and property of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass ceramic decorative material[J]. China Ceramics, 2002, 38(4): 4-6.
- [14] Baik D S, No K S, Chun J S, et al. Effect of the aspect ratio of mica crystals and crystallinity on the microhardness and machinability of mica glass-ceramics[J]. J Mater Processing Tech, 1997, 67: 50-54.
- [15] YU Li-ping, XIAO Han-ning, CHENG Yin. Influence of magnesia on the structure and properties of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-F<sup>-</sup> glass-ceramics[J]. Ceramics International, 2008, 34(1): 63-68.
- [16] Noda T. Crystal growth and graphitization[J]. Carbon, 1980, 18(1): 3-12.
- [17] Budd M I. Sintering and crystallization on a glass powder in the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system[J]. J Mater Sci, 1993, 31: 5424-5429.
- [18] Tomoko U, Toshihiro K, Kiichi N. High strength mica-containing glass-ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(12): 3139-3141.