复合材料学报 第20卷 第6期 12月 2003年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 20 No. 6 December 2003

文章编号: 1000-3851(2003)06-0057-04

# 表面钝化处理对 SPS Ti/HA 生物材料性能的影响

张国珍[1], 张久兴[1], 母瑞虹[2], 张光磊[1], 钟涛兴[1], 周美玲[1]
(1. 北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022; 2. 首都医科大学 口腔医学院, 北京 100050)

**摘 要:** 利用放电等离子烧结(SPS)制备了 Ti/HA 复合材料, 研究了不同配比的 Ti/HA 复合材料的显微组织、致密度及 pH 值, 并进行了生物溶血试验。结果表明: 经颗粒表面钝化处理后, 50% Ti-50% HA 复合材料的相对密度由 73% 提高到 94.4%, pH 值保持中性, 溶血试验指标为 4%, 符合生物材料的应用要求。

**关键词:** 生物活性材料; 放电等离子烧结; 钝化
**中图分类号:** TB332; TG 174 **文献标识码:** A

## EFFECT OF SURFACE PASSIVATION ON THE CAPABILITY OF SPS Ti/HA BIOACTIVITY MATERIALS

ZHANG Guozhen[1], ZHANG Jiuxing[1], MU Ruihong[2], ZHANG Guanglei[1], ZHONG Taoxing[1], ZHOU Meiling[1]
(1. The Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing 100022, China; 2. Beijing Hospital for Stomatology, Beijing 100050, China)

Abstract: Ti/HA composites were manufactured by spark plasma sintering (SPS). The microstructure, density and the pH value were studied for Ti/HA samples with different proportions. The biological hemolytic experiment was done. The result indicates that the relative density of 50% Ti-50% HA composite increases from 73% to 94.4% while the particles are passivated before sintering, the pH value remains neutral and the biological hemolytic experiment index is 4%, which meets the demand of bioactivity materials.

Key words: bioactivity materials; spark plasma sintering; passivation

钛和羟基磷灰石($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, 简称 HA)都可作为生物种植体材料, Ti/HA 复合材料结合了钛金属的高强度和 HA 优良的生物活性的优点, 可用于生物硬组织的植入和修复材料[1~3]。Ti/HA 复合材料的制备有很多方法, 如等离子喷涂、激光熔覆和烧结等, 存在的主要问题是纯 HA 在 1200℃以上开始分解[4], 生物活性降低。放电等离子烧结是一种新型的烧结方法, 通过在电极间施加脉冲直流电源、加压等措施, 能实现低温、快速烧结[5, 6]。本文中采用 SPS 制备 Ti/HA 复合材料, 力求保持其生物活性。

## 1 实 验

首先按重量比配制了 100% HA、30% Ti-70% HA、50% Ti-50% HA 和 100% Ti 的粉末, 在玛瑙研钵中, 进行手工研磨, 混料, 时间 5 小时以上。另一组实验 HA 经钝化处理, 在 HA 粉中加入 4%～5% 的钝化剂, 然后再将 HA 与 Ti 各 50% 进行混和, 100℃下进行烘烤, 蒸发掉钝化剂中的水。

将混和粉装入 Φ20mm 的石墨模具中, 用日本住友石炭的 3.20 型放电等离子烧结设备进行烧结, 真空度 4 Pa, 施加压力 30 MPa, 以 100℃/min 快速升温至 900℃, 保温时间 3 min。用 OLYMPUS-PMG3 型金相显微镜和日本日立公司 S-450 型扫描电镜分析试样显微组织, 用排水法测量试样的致密度, 用 D/MAX-3C 型 X-ray 衍射分析仪分析试样烧结前后的物相变化, 测量了试样在水中浸泡 7 天后的 pH

收稿日期: 2002-09-23; 收修改稿日期: 2003-05-26
基金项目: 教育部跨世纪优秀人才计划基金
通讯作者: 张国珍, 讲师, 研究方向: 生物材料及复合材料 E-mail: zhangguozhen@bjut.edu.cn

值,在首都医科大学口腔医学院进行了生物溶血试验。

## 2　实验结果及分析

### 2.1　Ti/HA 的不同配比对试样致密度和显微组织的影响

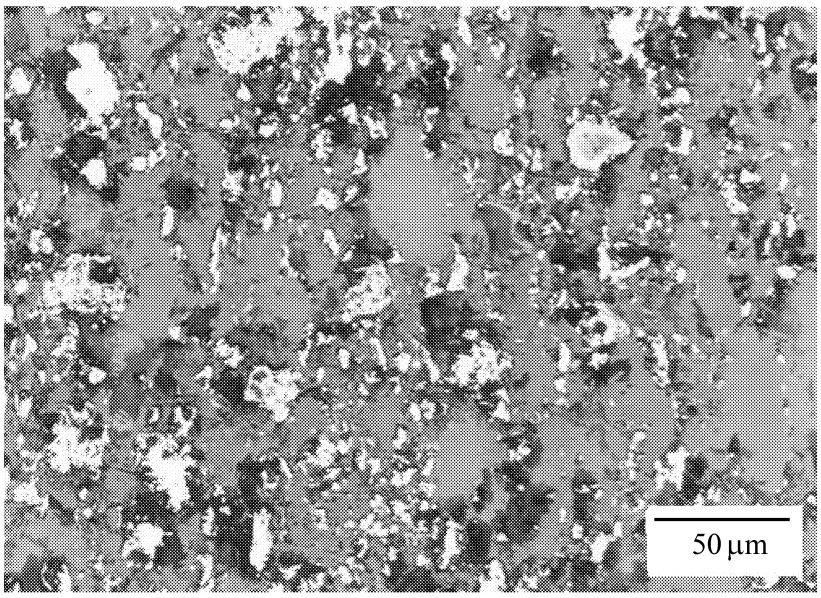
通过放电等离子烧结的不同配比 Ti/HA 复合材料的致密度见表 1。纯 HA、纯 Ti 及 Ti/HA 的比远远偏离 1 时,材料的致密度较高,但当 Ti/HA = 1 时,材料的致密度较低。图 1(a)为 30% Ti-70% HA 的显微组织图,对图中的白色区域和灰色区域进行能谱分析,分析结果显示白色区域为 Ti,灰色区域含有 Ca、P 和 Ti,因此灰色区域为 HA 和 Ti 的两相互溶区。黑色区域为孔隙。从中可以看出,HA 与 Ti 均匀分布,存在少量的孔隙,图 1(b)为 50% Ti-50% HA 的显微组织图,可以看出组织中存在了大量的孔洞,这将严重影响材料的性能。

表 1　不同配比 Ti/HA 复合材料试样的致密度

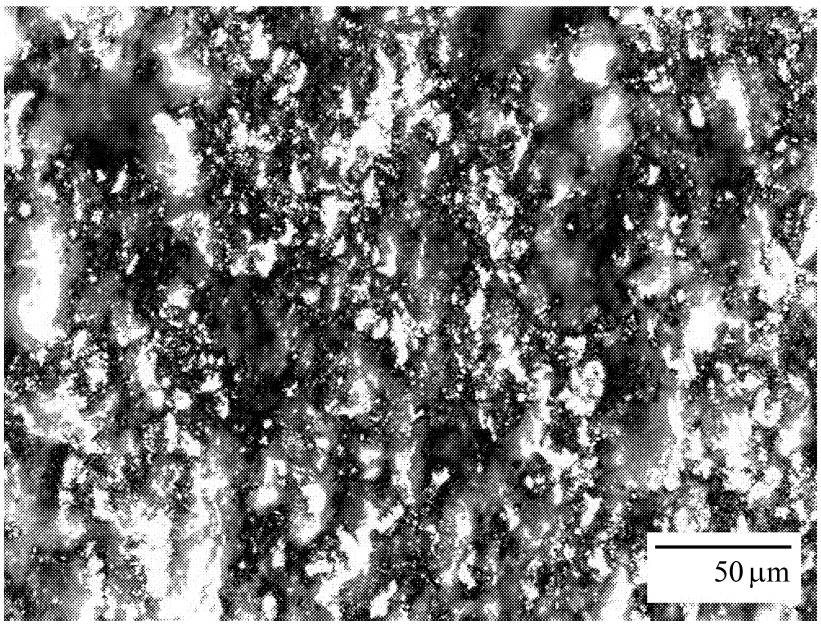
Table 1　The density of Ti/HA composition with different proportions of mixture

| Sample | Density / ($g \cdot cm^{-3}$) | Relative density/ % |
|---|---|---|
| 100% HA | 3.02 | 100 |
| 30% Ti-70% HA | 3.00 | 90 |
| 50% Ti-50% HA | 2.63 | 73 |
| 100% Ti | 4.34 | 96.4 |

不同配比 Ti/HA 试样的烧结曲线如图 2 所示。从图 2(b)中可以看出 50% Ti-50% HA 试样在高温阶段的真空度曲线出现一个很高的峰,说明在烧结过程中,放出了大量气体。而纯 HA 在相同的烧结温度下,却能够完全致密化,未见大量气体的放出。在放电等离子烧结过程中,粉末颗粒间有放电现象会产生局部高温,但这个高温仍未达到纯 HA 的分解温度,若试样中含有活泼金属 Ti,HA 分解温度降低,发生分解反应。从图 2(a)中可以看出在相同时间段内 30% Ti-70% HA 试样的真空度曲线出现了一个很小的峰,这说明试样在烧结过程中放气量较少,即 HA 的分解量相对较少。这是由于当 Ti/HA 的比值远远偏离 1 时,由于 Ti 颗粒与 HA 颗粒接触面积减少,总的反应量减少,样品以其中的一相为连续相,Ti/HA 复合体系的孔隙较少,其致密度及力学性能指标均较高。而当 Ti/HA = 1 时,HA 和 Ti 有较大的接触面积,相互影响最为严重,HA 的分解




(a) 30 wt%Ti, 70 wt%HA




(b) 50 wt%Ti, 50 wt%HA

图 1　不同配比 Ti/HA 试样的显微组织

Fig. 1　Microstructures of Ti/HA composites with different proportions of mixture

温度降低,产生了部分分解

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow Ca_4(PO_4)_2O + 2Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$$

放出大量气体,造成了烧结后的大量孔隙。

对 30% Ti-70% HA 混合粉烧结前以及 900℃烧结后的试样作 X 射线衍射,结果如图 3 所示。比较烧结前图谱 3(a)及烧结后图谱 3(b),可以看出,尽管由于粉末间放电产生的局部高温造成 HA 的部分分解,放出气体使真空度产生了显著变化,但 HA 分解只发生在粉末颗粒的浅表层,分解量仍是非常有限的,HA 的衍射峰没有显著变化。

### 2.2　HA 表面钝化对 Ti/HA 复合材料的致密度和显微组织的影响

HA 表面钝化后 50% Ti-50% HA 试样的致密度提高到 3.57 $g/cm^3$,达到理论密度的 94.4% 图 4

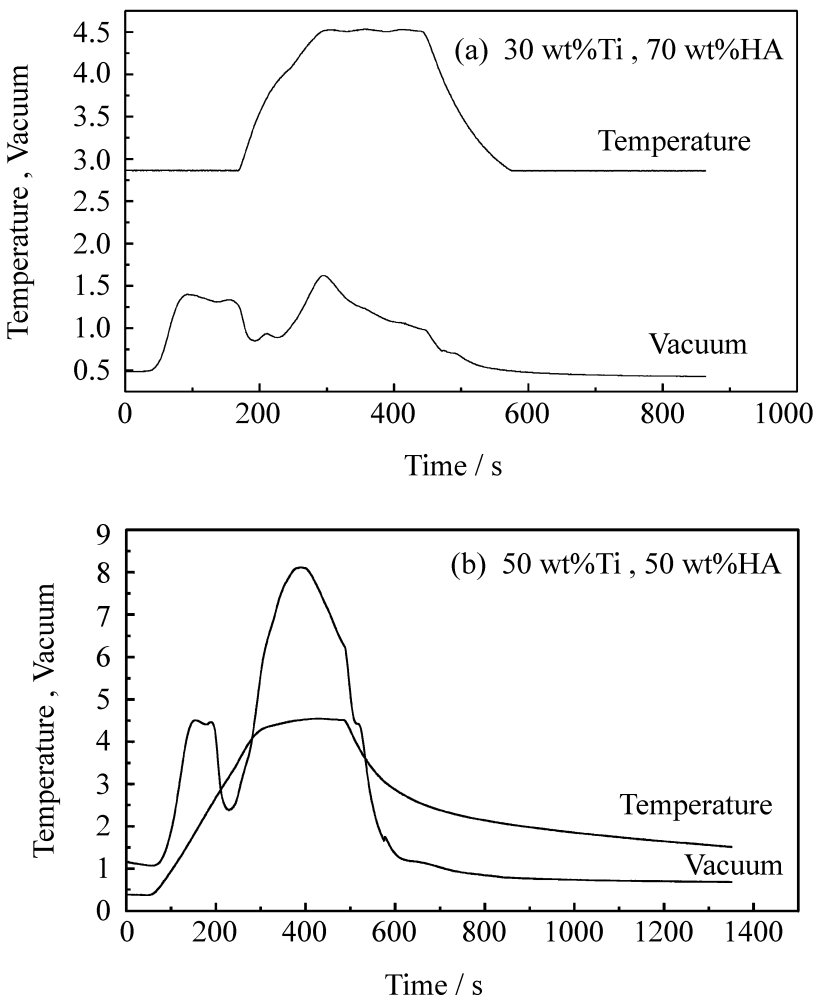



图 2 不同配比 Ti/HA 试样的烧结曲线

Fig. 2 Sintering curves of Ti/HA composites with different proportions of mixture

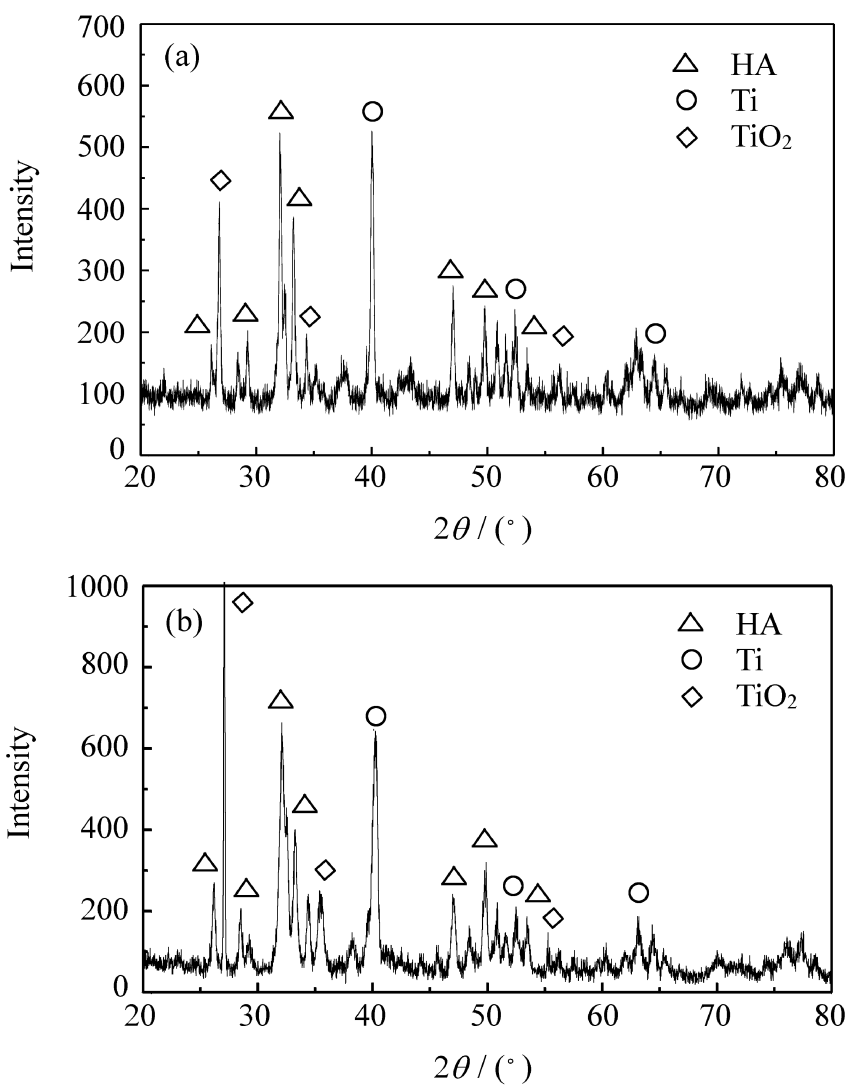



图 3 样品的 XRD 图((a) 原始粉末; (b) 900℃烧结后)

Fig. 3 The sample's XRD ((a) powder; (b) sintered at 900℃)

为加入钝化剂烧结样品的显微组织, 与图 1(b)比较, 可以看出烧结后孔洞明显减少。扫描电镜下试样的显微组织及能谱分析结果如图 5 所示, 结合能谱分析知道, 在扫描电镜照片上看到的突出的部分是 Ti 颗粒。对扫描电镜照片上 Ti 颗粒的周围进行能谱分析, 结果显示在这个区域内含有Si, 这正是

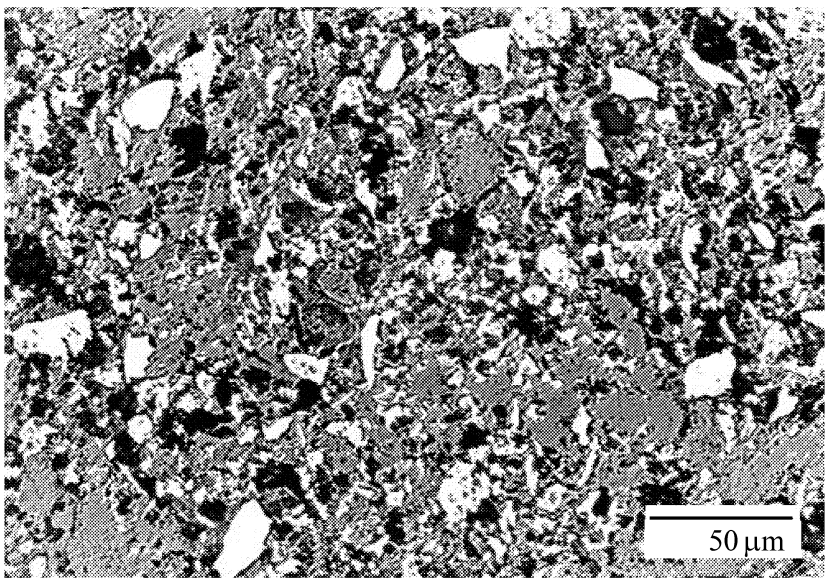



图 4 50% Ti-50% HA(经表面钝化)试样的显微组织

Fig. 4 Microstructure of 50% Ti-50% HA(surface passivation)

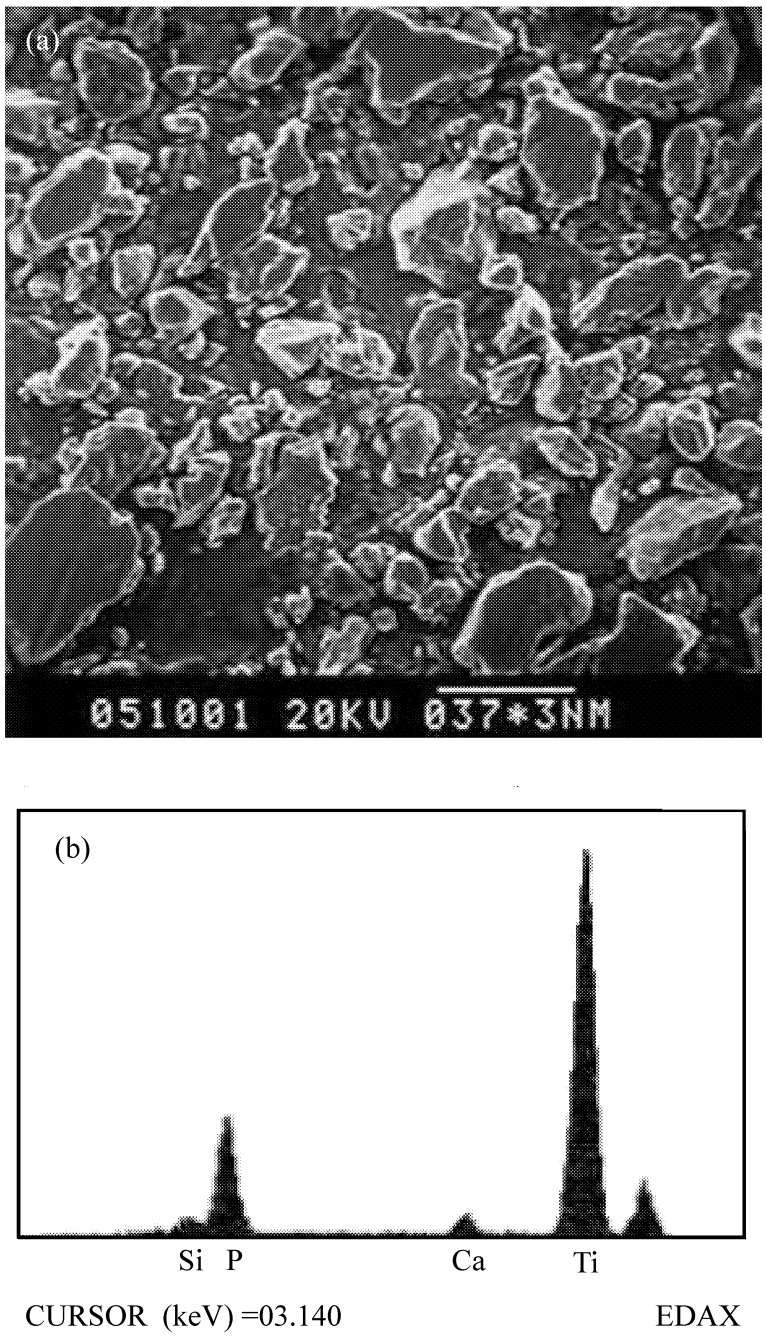



图 5 50% Ti-50% HA(经表面钝化)试样的扫描电镜照片(a)及能谱分析结果(b)

Fig. 5 SEM (a) and EDAM (b) of 50% Ti-50% HA (surface passivation)

加入的钝化剂中所含有的元素。

由此可见,钝化剂均匀分布在 Ti 颗粒的周围。试样的烧结曲线如图 6 所示,可见,HA 经表面钝化后,烧结过程中的真空度变化幅度大为降低,原因在于钝化剂将 Ti 粉和 HA 粉隔离,降低二者反应趋势,HA 分解量减少,避免了大量孔洞的产生。

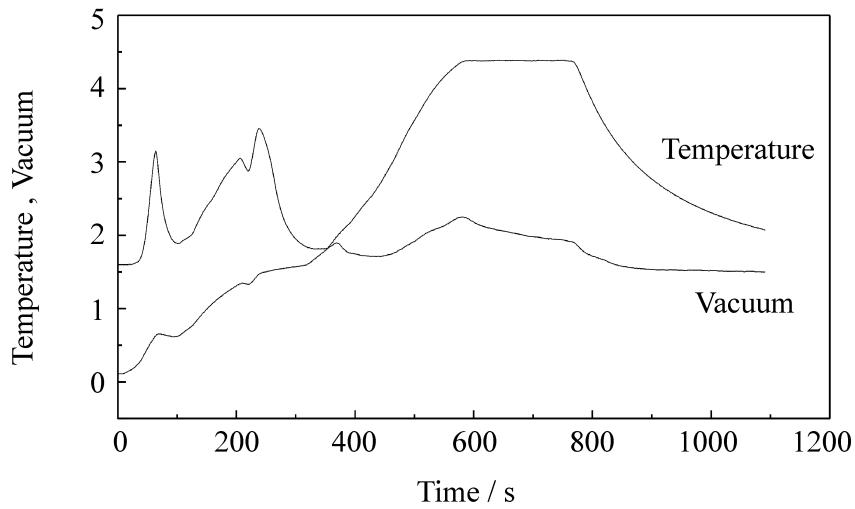



图 6　50% Ti-50% HA(经表面钝化)试样的烧结曲线

Fig. 6　Sintering curves of 50% Ti-50% HA (surface passivation)

## 2.3　生物实验

试样烧结后在水中浸泡 7 天,未经钝化的 50% Ti-50% HA 试样的 pH 值为 13,而 HA 表面钝化后 50% Ti-50% HA 试样的 pH 值为 7,说明未经钝化的试样中可能有碱性的 $Ca_4(PO_4)_2O$ 和 $Ca_3(PO_4)_2$ 等新物质生成,造成了 pH 值的升高。对烧结后的试样进行生物实验,未纯化的 50% Ti-50% HA 试样的溶血试验不合格,溶血试验指标达到 30%。这是由于烧结后试样密度很低,溶血实验时有大量的物质溶出。而经钝化的 50% Ti-50% HA 试样的生物溶血试验指标为 4%(临床应用的要求是小于 5%),符合生物材料的应用要求。

## 3　结　论

(1) 利用放电等离子烧结(SPS)纯 HA 和纯 Ti,烧结温度 900℃,保温 3 min,即可得到密度很高的烧结体,且 HA 完全不分解。

(2) Ti 的添加会降低 HA 的分解温度,在放电等离子烧结过程中粉末颗粒浅表层局部瞬间高温的存在,使 HA 发生部分分解,特别是当 Ti/HA = 1 时,材料的致密度较低。

(3) 经表面钝化处理,能够有效降低 Ti 对 HA 的影响,大幅度提高了材料的致密度,保持 HA 的生物活性,并通过了生物溶血试验。

## 参考文献:

[1] 俞耀庭, 张兴栋. 生物医用材料 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.

[2] 戴金辉, 李建保. 生物涂层材料的研究现状与展望 [J]. 山东陶瓷, 1999, 22(2): 19- 22.

[3] Ramires P A, Romito A, Cosssntino F, et al. The influence of titania/hydroxyapatite composite coatings on in vitro osteoblasts behaviour [J]. Biomaterials, 2001, 22(12): 1467-1474.

[4] 袭迎祥, 王迎军. 羟基磷灰石生物陶瓷涂层的制备方法 [J]. 材料开发与应用, 1999, 14(6): 41- 44.

[5] 张久兴, 刘科高, 周美玲. 放电等离子烧结技术的发展与应用 [J]. 粉末冶金技术, 2002, 21(6): 129- 134.

[6] 王玉成, 傅正义. $TiB_2$ 与 BN 复相陶瓷的渗流模型 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(1): 50- 53.