第 17 卷 第 3 期
2003 年 9 月

高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

Vol. 17, No. 3
Sept., 2003

文章编号：1000-5773(2003)03-0209-05

羟基磷灰石团聚体的冲击波活化与烧结研究*

廖其龙[1]，杨世源[1]，蔡灵仓[2]，郑昌琼[3]

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院，四川绵阳 621002；
2. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室，四川绵阳 621900；
3. 四川大学材料科学与工程学院，四川成都 610065)

摘要：研究了经冲击波处理的羟基磷灰石粉末团聚体的活性及其烧结性能。X 射线衍射(XRD)及扫描电镜(SEM)分析表明，冲击波对羟基磷灰石团聚体粉末具有明显的均化与细化作用，并产生了一定程度的晶格畸变，可促进羟基磷灰石陶瓷的烧结。粉体中储存的缺陷能在烧结过程中释放，使受冲击试样比未受冲击试样达到最大线收缩率时的温度降低 70 ℃，羟基磷灰石陶瓷的强度和密度明显提高。

关键词：羟基磷灰石；冲击波活化；烧结性能；生物医用陶瓷

中图分类号：R318.08；O347.5　　**文献标识码**：A

1 引 言

羟基磷灰石($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$，简称 HA)是脊椎动物骨和齿的主要无机成分，具有良好的生物相容性，植入骨组织后能在界面上与骨形成很强的化学键合[1]，已引起各国学者的广泛关注。HA 主要用于人体硬组织(骨、牙)的修复和替换，也用于人工血管、气管等软组织及药物控释和送达载体，还是一种优良的生物化学吸附剂[2]。目前，人工合成 HA 主要采用固相反应法和水溶液沉淀法。固相反应法通过高温下固体粉末之间的反应来合成 HA，由此法制得的 HA 粉末其晶体结构无晶格收缩、结晶性好，但粉末晶粒粗大且不均匀。水溶液沉淀法是通过可溶性钙盐和磷酸盐的反应或氢氧化钙与磷酸的中和反应来制得 HA 粉末，产物纯度高，工艺简单，用于大量制造 HA 粉体。但不足之处是粉粒容易团聚，而且在粉末干燥脱水时，很容易由原来的软团聚转变为硬团聚，使得粉粒在烧结时难以致密，从而影响 HA 陶瓷的力学性能。动物实验及临床应用表明，羟基磷灰石人工骨的主要不足是其力学性能差，抗压、抗折强度低，难以承重，只能用于不承重的骨缺损。针对这一缺陷，应改进制备工艺，以提高 HA 陶瓷的机械性能。

冲击波具有能产生超高压、高温及作用时间短等特点，以物质在冲击波极端条件下发生物理和化学变化为主要研究内容的冲击波化学已日益受到人们的重视。冲击波作为材料研究的重要手段，已被广泛用于探索和研究材料的合成、改性和活化等[3]，利用冲击波技术处理粉末材料可起到细化、均化、活化的作用[4,5]。本研究用冲击波技术处理用水溶液沉淀法所得的 HA 团聚体，起到了对团聚体细化及活化改性的作用，因而有利于粉末的烧结，可获得力学性能更好的 HA 陶瓷。

2 实验过程

2.1 羟基磷灰石粉末的制备

采用水溶液沉淀法合成 HA，按 Ca、P 原子比为 1.67 的比例进行配料。将分析纯 $Ca(OH)_2$ 制成

* **收稿日期**：2002-12-25；**修回日期**：2003-04-12
作者简介：廖其龙(1965—)，男，副教授，博士.

0.5 mol/L的悬浮液，按 20 滴/分钟的速度将 0.3 mol/L 的 H_3PO_4 溶液滴加到匀速搅拌的 $Ca(OH)_2$ 悬浮液中，反应 10 h，生成白色 HA 溶胶，沉化 24 h 后过滤，在 100 ℃下干燥，得到 HA 粉末团聚体。

2.2 冲击波加载实验

采用柱面接触爆轰的化爆装置来处理HA粉末团聚体，实验装置示意图见图 1。采用硝基甲烷液体炸药，用电雷管通过传爆药柱引爆硝基甲烷，硝基甲烷产生的爆轰波经钢制回收容器传入样品，使样品受到冲击波的作用，冲击波初始入射压力约为 16 GPa。爆轰结束后在车床上切开回收容器，将经冲击波处理的粉末取出。

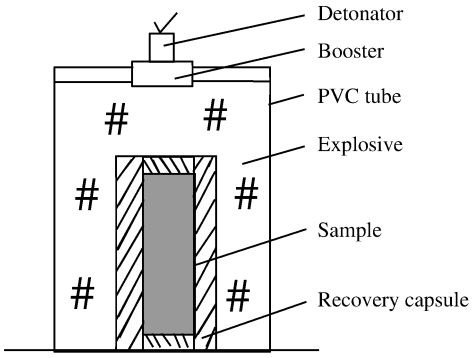


图 1 冲击波处理装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of device for shock wave treatment

2.3 羟基磷灰石陶瓷试样的制备

为便于对比分析，分别将未经冲击波处理和经冲击波处理的 HA 粉末用同样的工艺成型及烧结。将两种粉末压制成 5 mm×5 mm×30 mm 的素坯，用于测定试样的烧结线收缩率及烧结后的抗弯强度；压制成直径 6 mm、高 6 mm 的素坯，用于测定试样烧结后的抗压强度。成型压力为 196 MPa。烧结过程的升温速度为 10 ℃/min。

2.4 测试

对用沉淀法制得的 HA 团聚体粉末及经冲击波处理后得到的 HA 粉末进行 X 射线衍射(Phillips X'Pert Pro MPD 仪)相构分析和扫描电镜(Nicolet-170sx 仪)形貌分析；测定经冲击波处理和未经冲击波处理的粉末制得的两种 HA 陶瓷坯体在烧结过程的线收缩率(耐驰 DIL402PC 热膨胀仪)及烧结后的强度；HA 陶瓷试样的密度用阿基米德排水法测量，所测结果为真密度。

3 结果与讨论

3.1 HA 粉末结构与形貌分析

XRD测试结果如图2所示。冲击波处理前后的 HA 粉末的谱线峰基本对应，且均与 HA 的标准卡符合，无其它杂相存在，说明冲击波的作用对 HA 的整体结构无明显改变，但冲击波处理后的 HA 谱线峰出现了峰高变低和宽化的情况。峰高变低表明，HA 团聚体经冲击波处理后，其无定形程度略有增加；出现宽化说明，经冲击波处理后的 HA 粉末发生了细化和晶格畸变。根据谢乐公式

$$D_{hkl} = K\lambda/(\beta \cdot \cos\theta)$$

其中 λ 为波长，θ 为布拉格角，K 为晶粒的形状因子，β 为谱线半高宽，D_{hkl} 为(hkl)晶面 X 射线反射面法向晶粒尺寸。冲击波处理后的 HA 粉末的 XRD 谱线出现了宽化(β 增加)，说明晶粒尺寸(D)减小。衍射峰的展宽也与晶格畸变有关，其相互关系可由以下公式表示

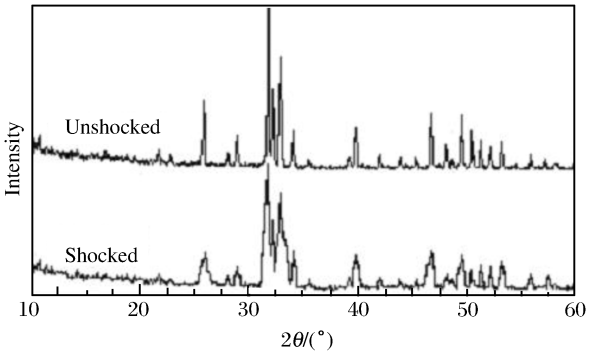


图 2 冲击波处理前后 HA 粉末的 XRD 谱线图

Fig. 2 XRD patterns of shocked and unshocked HA powders

$$\beta = 4\varepsilon \cdot \tan\theta$$

式中 ε 即为晶格畸变。冲击波处理后的 HA 粉末的 XRD 谱线出现了宽化,表明在晶体内有晶格畸变存在。经冲击波处理后,HA 粉末团聚体出现了细化,晶格产生了畸变,从而提高了 HA 粉末的活性,这对于陶瓷的烧结是有利的[6]。

图 3 为经冲击波处理和未经冲击波处理的 HA 粉末的 SEM 照片。冲击波处理前,HA 粉末明显呈大的团聚现象,为团族状晶粒,其粒径较大且不均匀;经冲击波处理后,HA 颗粒形态无明显变化,基本保持原有形貌,但出现了细化的现象,粒度大大降低,且颗粒大小分布较冲击波处理前均匀。这与 XRD 的分析结果一致。冲击波对 HA 团聚体的细化过程,主要是团聚体中的晶粒沿粒间连接面从团聚体中分离出来,这是由于 HA 粉末团聚体内晶粒间的结合力远远小于晶粒自身的结合力,因而团聚体在冲击波作用下的细化与均化过程是从粒间连接面的分离开始的,最终结果导致了粉末的聚集程度降低,由大团聚体转变为无团聚与小团聚晶粒。

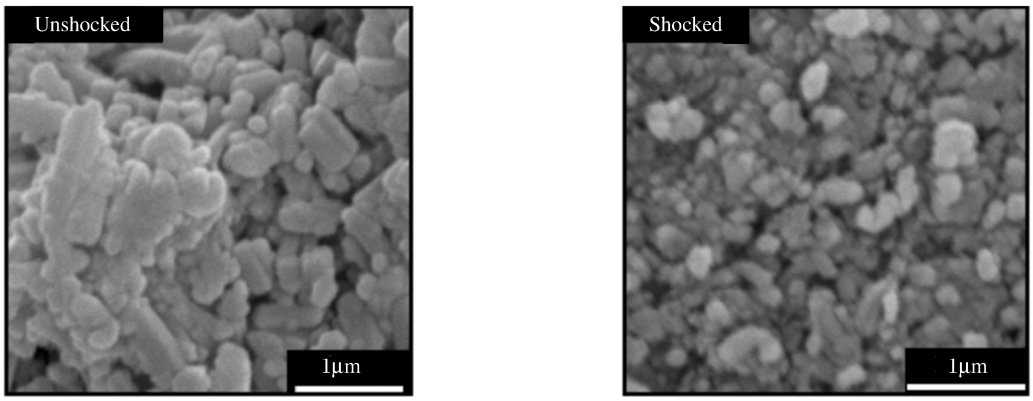


图 3　冲击波处理前后 HA 粉末的 SEM 照片

Fig. 3　Comparison of SEM images between shocked and unshocked HA powders

3.2　HA 陶瓷烧结件性能分析

对经冲击波处理和未经冲击波处理的HA粉末制得的陶瓷坯体进行烧结线收缩率测试,测试结果如图 4 所示。从图中曲线可以看出,两种试样的线收缩率有所不同,未经冲击波处理的试样约在 890 ℃时开始出现收缩,在 1280 ℃时收缩达到最大值;对于经过冲击波处理的试样,开始收缩的温度约在 750 ℃,在 1210 ℃时收缩速率达到最大值。这说明经冲击波处理后的 HA 粉末内存在的晶格畸变或晶格缺陷,有助于烧结过程的进行,由这部分缺陷而产生的额外能量,使 HA 粉体活性增强,使其在较低的温度下开始烧结(开始出现收缩),达到致密的温度(即线收缩率达到最大值)较低,从而促进了烧结。同时,在冲击波作用下产生的粉体细化与均化也对烧结过程起着一定的促进作用,大的团聚体经冲击波细化后,有助于烧结过程的扩散,提高了致密化的速度。

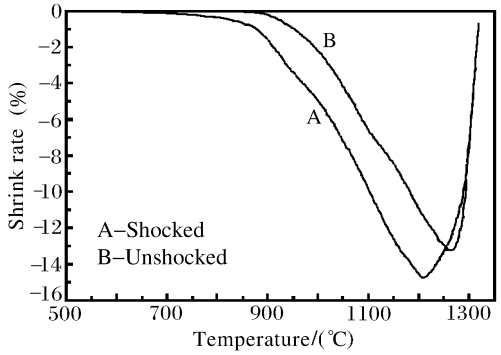


图 4　HA 陶瓷试样的线收缩速率与温度的关系

Fig. 4　Linear shrink rate vs sintering temperature

将经冲击波处理和未经冲击波处理的 HA 粉末制得的坯体分别在 1210 ℃和 1280 ℃烧结 2 h,测得的抗弯强度、抗压强度和相对密度的平均值列于表 1。从测得的结果可以看出:冲击波处理后的 HA

粉末，制成陶瓷时能在 1210 ℃下达到致密烧结，其强度明显高于未经冲击波处理的 HA 粉末制得的陶瓷，抗弯强度大大提高，这有利于扩大 HA 陶瓷在生物医学工程中的应用范围。

表 1 不同温度下烧结 2 h 的 HA 陶瓷的强度

Table 1 The properties of HA ceramics sintered at different temperature for 2 h

Temperature/(℃)	Sample	σ_{CS}/(MPa)	σ_{BS}/(MPa)	ρ_{RD}(%)
1210	Unshocked	546.1	90.5	93.6
	Shocked	662.7	130.3	97.4
1280	Unshocked	670.4	137.4	95.5
	Shocked	948.2	186.7	98.9

Note: σ_{CS} is compressive strength; σ_{BS} is bending strength; ρ_{RD} is relative density.

4 结 论

经冲击波处理后的 HA 团聚体粉末的晶相组成没有改变，但晶粒粒度明显减小，且颗粒大小的分布更均匀，表明冲击波对 HA 团聚体粉末具有细化与均化的作用；经冲击波处理后的 HA 粉末存在一定程度的晶格畸变，可提高烧结活性，明显增进密实化速率，能提高陶瓷烧结件的致密性；经冲击波处理的 HA 粉末获得的陶瓷的强度及密度明显高于未经冲击波处理的试样，尤其是其弯曲强度得到大幅提高，可获得较高强度的 HA 人工骨材料。

References:

[1] Hench L L. Bioceramics [J]. J Am Cera Soc, 1998, 81(7): 1705－1728.

[2] Jarcho M. Calcium Phosphate Ceramics as Hard Tissue Prosthetics [J]. Clinic Orthop, 1981, 157: 259－267.

[3] Batsanov S S. Effects of Explosion on Materials: Modification and Synthesis under High Pressure Shock Compression [M]. New York: Spring-Verlag, 1994.

[4] Bergman O R, Barrington J. Effect of Explosive Shock Wave on Ceramics Powders [J]. J Am Cera Soc, 1996, 49(8): 502－507.

[5] Yang S Y, Jin X G, Dong Y B. Grain Size Refinement and Homogenization of Multicomponent Powders by Shock Treatment [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(1): 48－53. (in Chinese)
杨世源，金孝刚，董玉斌. 冲击波作用下多组分粉体的细化与均化研究 [J]. 高压物理学报，2001，15(1)：48－53.

[6] Lu F Y, Cai Q Y, Zhou X G, et al. Studies of Shock-Activation of Silicon Nitride Powders [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1999, 13(2): 115－119. (in Chinese)
卢芳云，蔡清裕，周新贵，等. 氮化硅粉末的冲击波活化研究 [J]. 高压物理学报，1999，13(2)：115－119.

Shock-Activating and Sintering of Hydroxyapatite Agglomerate

LIAO Qi-Long[1], YANG Shi-Yuan[1], CAI Ling-Cang[2], ZHENG Chang-Qiong[3]

(1. *School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang* 621002, *China*;
2. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*;
3. *College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*)

Abstract: Hydroxyapatite(HA) is an effective material used in bone prostheses. The activating and sintering characteristics of hydroxyapatite agglomerate treated by shock wave were studied . Using XRD and SEM the grain size refinement, homogenization and lattice deformation were observed in shocked HA powders, which can promote sintering of HA ceramics. The extra energy stored in shocked powders will be released during sintering process. The temperature of maximum shrink rate of shocked sample is about 70 lower than that of unshocked one. The strength and density of HA ceramics from the shocked sample can be enhanced. HA ceramics with high strength used for artificial bone materials can be made with the shock-activating method.

Key words: hydroxyapatite; shock-activating; sintering; biomedical ceramics