
前言

羟基磷灰石，化学式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ，分子结构属于六方晶系，表面结构复杂，表面能高^[1]，这是一种常见的生物活性材料。植入活体后，可以与骨组织形成化学键，从而促进基质组织在表面的生长，广泛用于硬组织置换和药物控制释放。研究表明，解决 HA 颗粒的团聚问题，获得高分散性 HA 粉末是有效发挥其特性的关键^[2]。

Ti 及其合金由于其高比强度、良好的耐腐蚀性、抗疲劳性、良好的生物相容性、而被广泛用于航空，航天，化学工业。医疗保健，海运，运动器材，环保，建筑五金等^[3,4]。虽然 Ti 具有良好的性能，但在植入人体后与人的结合性比较差。HA 是一种具有良好生物相容性的生物活性材料，但是由于其脆性比较高、硬度较低等综合力学性能比较差，限制了它们在人体中的使用。于是，将 Ti 粉掺入 HA 制得的复合材料具有 Ti 的强度和韧性，具有优异的 HA 生物陶瓷的生物活性和生物相容性，是理想的硬组织。

纳米结构 HA 的广泛潜在应用已经引起了研究者、行业和投资者的广泛关注，羟基磷灰石具有生物相容性和骨传导性，这种材料已被广泛和成功地应用于再生医学和药物输送系统。纳米结构羟基磷灰石颗粒可作为龋病治疗中釉质损伤的基石。在目前的科学研究中多使用化学沉淀法制取纳米级 HA，尽管水中 HA 颗粒的初始粒径达到纳米级，但由于会发生凝聚现象，会使粒径变大，大约在微米级，并且粒度分布比较乱，极不稳定。纳米粉末团聚机理的解释包括毛细管吸附理论，氢键理论，晶体桥理论，表面原子扩散键合等各种理论^[5]。研究发现，如果能够合理的使用表面活性剂，可以使粉末的粒子不会在范德华力的作用下相互吸引，发生团聚的现象，并且可以制造粒子该表面吸附各向同性离子，并通过彼此之间的静电排斥实现防止结块的效果。SDS 是一种良好的表面活性剂。其主要功能是在 HA 表面形成空间位阻效应，防止在干燥过程中结块。

把硝酸钙，磷酸氢二铵，氨水摩尔比为 5: 3: 4 成溶液，加入不同含量的 SDS，使其与 HA 质量比分别为 0%、1%、2%、3%、4%、5%，制备 HA 粉末。通过调节 SDS 的含量来分析不同比例的 SDS 对 HA 颗粒团聚的消除。将具有最小粒径的 HA 粉末与 Ti 粉末按照不同的粉末比例均匀混合，并将样品制备为占复合材料质量 10%HA，20%HA，30%HA 和 40%HA，并将粉末压实。然后在 950°C 的电阻炉中烧结，并测试所得复合材料的性能以确定骨替代材料的最佳比例。

1 绪论

1.1 生物医用材料研究概述

生物医学材料是指可以植入或用于医疗应用的材料，它主要用于修复和诊断已经患有疾病的器官，它的研究涉及的学科及领域比较广泛，在很多的方面会与其他学科有交叉，涉及到材料科学、生命科学、化学等，甚至会涉及到工程和管理科学。

生物医学材料是人体承载骨替代材料，例如硬组织材料（骨，牙齿，关节，金属支架）和软组织关节，用于固定骨折的内固定板，螺钉，髓内钉，以及外部固体支撑物和人造植入物^[6,7]。当今社会，理想的人骨替代材料主要分为以下三类材料：

(1) 金属和合金材料：如 Ti 及其合金^[8,9]，CoCrMo 合金^[10-14]，镁及其合金^[15,16]和不锈钢^[17-19]。Ti 在生物医学金属材料中具有广泛的应用。Ti 及其合金由于其高比强度，良好的耐腐蚀性和抗疲劳性，良好的生物相容性和接近光学玻璃的线性膨胀系数而被广泛用于航空，航天，化学工业。医疗保健，海运，运动器材，环保，建筑五金等医用 Ti 及其合金的发展可分为三个阶段。第一阶段由纯 Ti 和 Ti-6Al-4V 表示，第二阶段是 Ti-5Al-2.5Fe 和 Ti-6Al-7Nb 的混合作为 $\alpha+\beta$ 。III 型，第三阶段是开发和发展更好的生物相容性和低弹性模量 Ti 合金的时代，其中 β 型 Ti 合金是最广泛研究的。

最初用于临床实践的 Ti 合金主要由纯 Ti 和 Ti-6Al-4V 代表。纯 Ti 在生理环境中具有良好的耐腐蚀性，但其强度低，耐磨性差，限制了其携带。目前，较大部件的应用主要用于口腔修复和骨骼置换，以便携带较小的部件。Ti-6Al-4V 具有高强度和良好的加工性能。该合金最初设计用于航空航天应用。它在 20 世纪 70 年代后期被广泛用作外科修复材料，例如髓质关节和膝关节。

近年来，开发了新的医用 Ti 合金以满足上述要求。如 Ti-15Mo-5Zr-3Al，Ti-35Nb-13Ta-4.6Zr，Ti-15Zr-4Nb-4Ta，Ti-29Nb-13Ta-6.4Zr 等，高于合金如 Ti-6Al-4V 拉伸强度，断裂韧性，更好的耐磨性和更低的弹性模量。尽管这种合金的弹性模量大大降低，但它仍然是骨的弹性模量的 2-7 倍。

Ti 和 Ti 合金已广泛用于临床应用，但由于它们的生物惰性特性，它们不能直接应用于需要骨粘合的某些场合(例如牙科植入物)。修改或制造复合材料是一种新趋势。

(2) 无机非金属材料：在生理条件下，植入材料与人体骨组织形成骨骼结合，如 HA^[20-22]，氧化铝^[23]，氧化锆陶瓷^[24]。磷酸三钙和其他^[25]

降解物质。虽然它们具有化学稳定性，耐磨性，耐腐蚀性，甚至在生理环境中具有一定的骨传导和骨诱导功能，但在实际应用过程中，由于其高弹性模量，“应力屏蔽”会引起植入物的周围环境。骨弱化和低温老化相变和晶间腐蚀导致强度降低和表面开裂和剥落问题。

HA 是一种重要的无机非金属生物医学材料。由于羟基磷灰石在组织和结构方面与人体的硬组织有一定的相似性，并且与人体骨组织有很好的生物相容性，因此当新骨作为植入材料植入人体时，可以更好的影响新骨的生长，为新骨的形成提供生理支架，并可与骨组织形成直接骨结合。基于此，HA 已广泛用于生物活性材料中。另外，HA 还具有优良的吸附性能，其在生物体的分离和纯化中具有广泛的用途。此外，HA 可以在气态有机氯化物的催化降解，工业废水中的重金属去除，饮用水的脱氟和高质量牙膏的摩擦剂中发挥重要作用。

(3) 复合材料：生物医学复合材料是由两种或多种不同材料组成的生物医学材料。它目前的应用范围还比较广泛，但主要应用于陶瓷、金属、高分子材料。但是，由于传统医用材料的生物相容性和生理活性较差，难以满足人们的需求。传统医用材料在进入人体之后，受人体体内环境的影响，会使金属离子发生流失的现象，不利于人体的健康，甚至会增大患病的风险。当今社会，HA/Ti 复合材料是研究者关注的焦点，但是都只限于涂层的研究，目前还存在很大的问题需要解决。最近一两年的研究发现，涂层植入人体的成功率远不如非涂层高。通过对动物的实验研究发现，当植入人体的时间小于六个月时，在骨骼结合率上，HA 涂层高于非涂层。但是随着时间的延长，结合率逐渐降低，原因是由于随着植入时间的延长，存在于涂层中的 HA 会发生溶解，被金属的表面吸收，即存在不利于人体健康的涂层-金属界面层。

2012 年，陈巧夫^[26]以 HA 和 Ti/6Al/4V 粉末为原料，采用粉末冶金法制备了多孔 Ti / HA 生物复合材料，并对其微观结构和力学性能进行了测定。由人类骨质疏松症修复的生物材料的机械性能是匹配的。

修稚萌^[27]等把 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 H_3PO_4 当做反应的原料，通过溶胶-凝胶法制备 HA 粉末，利用机械混合法制备 TiH_2 。实验发现，将此种方法制备的 HA 粉末首先进行煅烧，温度为 900°C ，煅烧时间为 2h，检测发现，HA 为此种材料的主要晶相，但是仍然存在少量的 CaO；把 HA/ TiH_2 涂覆的粉末进行热压，温度为 1500°C ，就会获得复合材料。复合材料的主要相为 HA 和 Ti， $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_7$ 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 相同时出现；在此种温度下热压的含钛体积分数为 5%的复合材料(HA/Ti)断裂韧性为 $2.3\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，抗弯强度为 52 MPa，都比纯净的 HA

要高。

章媛媛^[28]等人

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/975141114200012003>