

文章编号: 1000-324X(2003)06-1158-05

低熔可切削生物活性微晶玻璃的研究

秦小梅, 修稚萌, 左良, 李松
(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘要: 选择一种 $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ 基础玻璃体系, 并添加不同量的 ZnO , 制备出性能良好的可切削生物微晶玻璃. 结果表明, 由于 ZnO 的添加, 可使母玻璃的熔化温度由 1450°C 降至 1300°C , 可切削生物活性微晶玻璃的母玻璃能够在较低的温度熔化制备. 母玻璃晶化后析出相主要为云母相和氟磷灰石相; 各种晶相的组合形貌为花瓣形态, 其断口呈现穿晶断裂的特征, 并有晶体拔出, 使材料具备了较高的强度; 由于析出了较多的云母相, 该微晶玻璃兼具良好的可切削性能.

关键词: 低熔化温度; 可切削; 生物活性; 微晶玻璃

中图分类号: TQ 171 文献标识码: A

1 引言

微晶玻璃是经熔制的基础玻璃, 在一定温度下进行控制晶化而制得的一种含有大量微晶体的多晶固体材料^[1]. 与一般的微晶玻璃不同, 可切削微晶玻璃的母玻璃晶化后析出具有良好解理性的云母相. 当材料受力时, 裂纹沿着云母晶体的 (001) 面迅速扩展, 因此, 这种材料可以使用普通的工具进行机械加工. 由于具备独特的可切削性能, 能够适应计算机辅助设计 / 辅助制造技术 (CAD/CAM) 的要求, 可切削微晶玻璃在航空航天、电子工程特别是生物医学领域具有广泛的应用前景. 为了满足临床对人工骨材料各种形状的要求, 1984年 W.Vogel 等人^[2] 在含有云母相的可切削微晶玻璃中引入 CaO 、 P_2O_5 组分得到了可切削生物活性微晶玻璃, 此类生物活性微晶玻璃的主晶相为磷灰石和云母相. 可切削生物活性微晶玻璃的成功研制, 使生物种植材料发展到一个崭新的领域. 但由于熔制温度很高, 较难获得均质的母玻璃. 朱光明^[3] 等人在此玻璃系统引入适量 B_2O_3 , 也制备出了类似的制品, 但熔制温度依然高达 1450°C . 由于可切削生物微晶玻璃对制备工艺的要求较高, 给生产制备上带来诸多不便.

为进一步降低可切削生物微晶玻璃的熔制温度, 同时保留制品在可切削、生物活性等方面的优良性能, 本文工作在此玻璃系统中引入不同量的 ZnO , 进行低熔点可切削生物微晶玻璃的制备, 并对其微观形貌和性能进行了研究.

2 实验

2.1 玻璃基础成分的选择

收稿日期: 2002-09-23, 收到修改稿日期: 2002-11-04

基金项目: 教育部 < 高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划 > 基金; 辽宁省科技攻关项目 (2001222001)

作者简介: 秦小梅 (1971-), 女, 博士. 通讯联系人: 左良. E-mail: lzuo@mail.neu.edu.cn

氟金云母相的化学式为 $(K/Na)Mg_3AlSi_3O_{10}F_2$. 在 $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ 系统的玻璃形成区域中, 选择 SiO_2 为 50mol%, MgO/Al_2O_3 摩尔比为 4; 其余成分按云母比例添加; 3wt% 的 TiO_2 作为晶核剂加入; 根据前期工作^[4] 经验, CaO 和 P_2O_5 的添加总量为 15mol%, Ca/P 为 4. 基础成分见表 1, 分别添加 3、6 和 9wt% 的 ZnO 以降低熔化温度.

表 1 基础玻璃成分

Table 1 Composition of the glass-ceramic

Composition	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MgF_2	CaO	P_2O_5	$R_2O(K_2O+Na_2O+Li_2O)$	TiO_2
Content/wt%	35~40	12~15	12~15	10~13	10~13	3~5	5~8	3

2.2 母玻璃制备

原料均为化学纯试剂, 包括 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 MgF_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 HBO_3 、 $CaCO_3$ 、 $CaHPO_3 \cdot 2H_2O$ 等. 经配料 → 研磨 → 混料 → 煅烧后, 放入刚玉坩埚内, 1300~1450°C 熔化、澄清 2h, 将玻璃液浇注在钢制模具中, 凝固后 600°C 退火 1h, 以消除残余热应力.

2.3 熔化特性测定

利用测定炉渣熔化温度的国际标准方法 — 半球法, 分别测定了不同 ZnO 含量的样品母玻璃的熔化温度. 样品的母玻璃经研碎、过 200 目筛, 1MPa 压力下压制成 $\phi 3mm \times 3mm$ 的圆柱. 使用设备为 LZ-III 型熔化特性测试仪. 从 1100°C 起, 以分钟为单位记录圆柱的形态变化, 测得样品的开始熔化温度、半球点温度 (样品高度为初始高度的一半) 和流淌温度.

2.4 物相分析及形貌观察

由于玻璃成分较为复杂, 因此采用缓慢升温、分段保温的热处理工艺对玻璃进行晶化. 从 700~950°C, 升温速度控制在 3~4°C/min, 每隔 50°C 保温一次, 使其获得充分的形核和适当的晶核长大. 样品表面去除 1mm 左右后, 采用 D/max-rB 型 X 射线衍射仪进行 X 射线衍射分析 (XRD), 以确定母玻璃晶化后的析出相. 样品的表面经研磨、抛光, 采用 HF 酸稀溶液腐蚀, 在 XL30-FEG 型扫描电镜 (SEM) 上进行组织形貌观察.

2.5 抗弯强度

采取三点弯曲法测定样品的抗弯强度. 样品尺寸为 5mm×5mm×30mm, 每个成分备 7 个样品, 样品表面经砂纸打磨后抛光, 避免表面缺陷对测量数值的影响. 测量压断载荷, 根据公式计算的数值取平均后得到该组样品的抗弯强度值.

2.6 可切削性能的定性评价

采用钻削的方式对样品进行可切削性能的定性评价, 钻头直径为 3mm, 材质为高速钢.

3 实验结果

3.1 熔化特性

经测定, 不同成分样品的熔化特性见表 2. 如表所见, ZnO 加入量为 9wt% 的 3 号样品的开始熔化温度、半球点温度以及流淌温度均为最低, 证明 ZnO 具有显著的降低玻璃熔化温度的作用. 这主要是由于极化对粘度的影响. 离子间的相互极化使离子变形, 共价键成分增加, 减弱了玻璃网络中 Si-O 间的结合键力程度, Zn^{2+} 属含 18 电子层离子, 比含 8 电子层碱土金属离子具有更高的降低熔体粘度的作用^[5]. 熔制过程中, 在 1330°C 下保温即可获得澄清、流动性良好的熔融玻璃液.

表 2 母玻璃的熔化特性
Table 2 Melting properties of as-casting glasses

Specimen No.	1	2	3
ZnO/wt%	3	6	9
Melting temp. of beginning	1096°C	1085°C	1060°C
Melting temp. of half sphere	1141°C	1125°C	1121°C
Melting temp. of flowing	1154°C	1141°C	1130°C

3.2 物相分析及形貌

由于 3 号样品中的 ZnO 含量过高, 玻璃网络中不混溶倾向严重, 以至于玻璃冷却后失透. 因此, 选择 ZnO 含量为 6wt% 的 2 号样品进行物相分析和形貌观察.

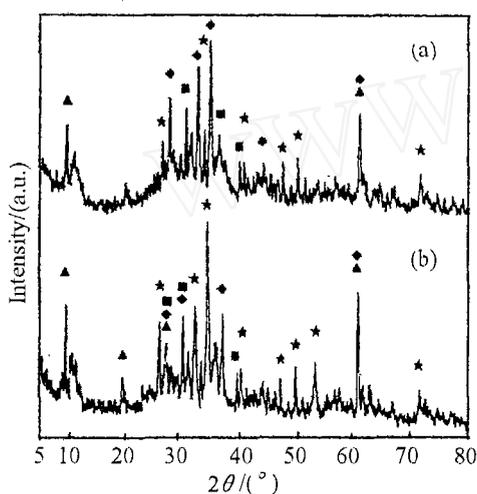


图 1 2 号样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of specimen No.2

(a) Crystallized at 900°C; (b) Crystallized at 950°C

▲ Mica; ★ Apatite; ◆ Sapphirine; ▲ Augite

最高晶化温度为 850°C 时, 样品外观为半透明状, 可以切割, 但 XRD 结果显示为非晶形态. 最高晶化温度为 900 和 950°C 时, 样品外观为白色, 但具有一定的透明度, 切割性能良好. 图 1 为样品的 XRD 图谱. 可以看出, 样品经 900°C 晶化后, 析出了云母、磷灰石、假蓝宝石和辉石等四种晶相. 经 950°C 晶化后, 云母和磷灰石的含量显著增强, 说明温度的升高利于云母和磷灰石晶体的生长.

磷灰石具有六方晶体结构, 这种结构在沿对称轴方向上有通道, OH⁻、F⁻ 和 O²⁻ 等离子正是处于这些通道中, 很容易相互取代^[6]. 磷灰石的基本单元结构 [PO₄]⁵⁻ 中有三个氧原子与相邻四面体共用, 另一氧原子以双键与磷原子相连, 该不饱和键处于亚稳态, 易吸附环境水, 转化为稳态结构, 形成良好的表面润湿性. 材料在生理环境中,

首先与体液相互作用, 从表面开始产生浸润、溶解、离子交换等反应, 随后逐渐向内部扩散. 磷灰石的外延生长是产生骨性结合的重要过程.

经 XRD 鉴别, 研究中样品的磷灰石相为 Ca₃(PO₄)₂ 和 Ca₅F(PO₄)₃ 两种. 基础玻璃成分中 Ca/P 摩尔比为 4, 均高于上述两种磷灰石相中的 Ca/P 比 (1.67). 由于 Ca²⁺ 离子能够置换云母结构中的 K⁺、Na⁺ 离子, 并且易于结合 Si⁴⁺、Al³⁺ 等离子形成硅酸盐类物质, 有一定程度的消耗. 因此 CaO 的过量添加有利于磷灰石相的析出. 氟是人体的必须元素, 在骨、牙齿的生长发育过程中发挥着重要的作用, 可促进骨细胞的分化和繁殖, 改善材料与骨组织的结合. Overgaard 等^[7] 将氟磷灰石和羟基磷灰石涂层的种植体植入人体的髌嵴, 13 个月后取出做组织学观察, 发现氟磷灰石的结构稳定性优于羟基磷灰石, 更能抵抗骨髓的吸收. 用于齿科修复, 氟磷灰石能比羟基磷灰石抵抗酸的侵蚀, 起到防龋效果.

图 2 为 2 号样品不同温度晶化的腐刻表面和断口的扫描电镜的二次电子像.

观察 850°C 晶化样品的表面形貌 (图 2(a)), 呈现非常明显的分相区域. 而图 2(b) 的断口

则表现为纯脆性断裂形貌, 这与其 XRD 结果一致, 表明该温度下样品仍为无定形玻璃态. 但是, 由于样品可以切削, 说明已有少量云母晶体析出.

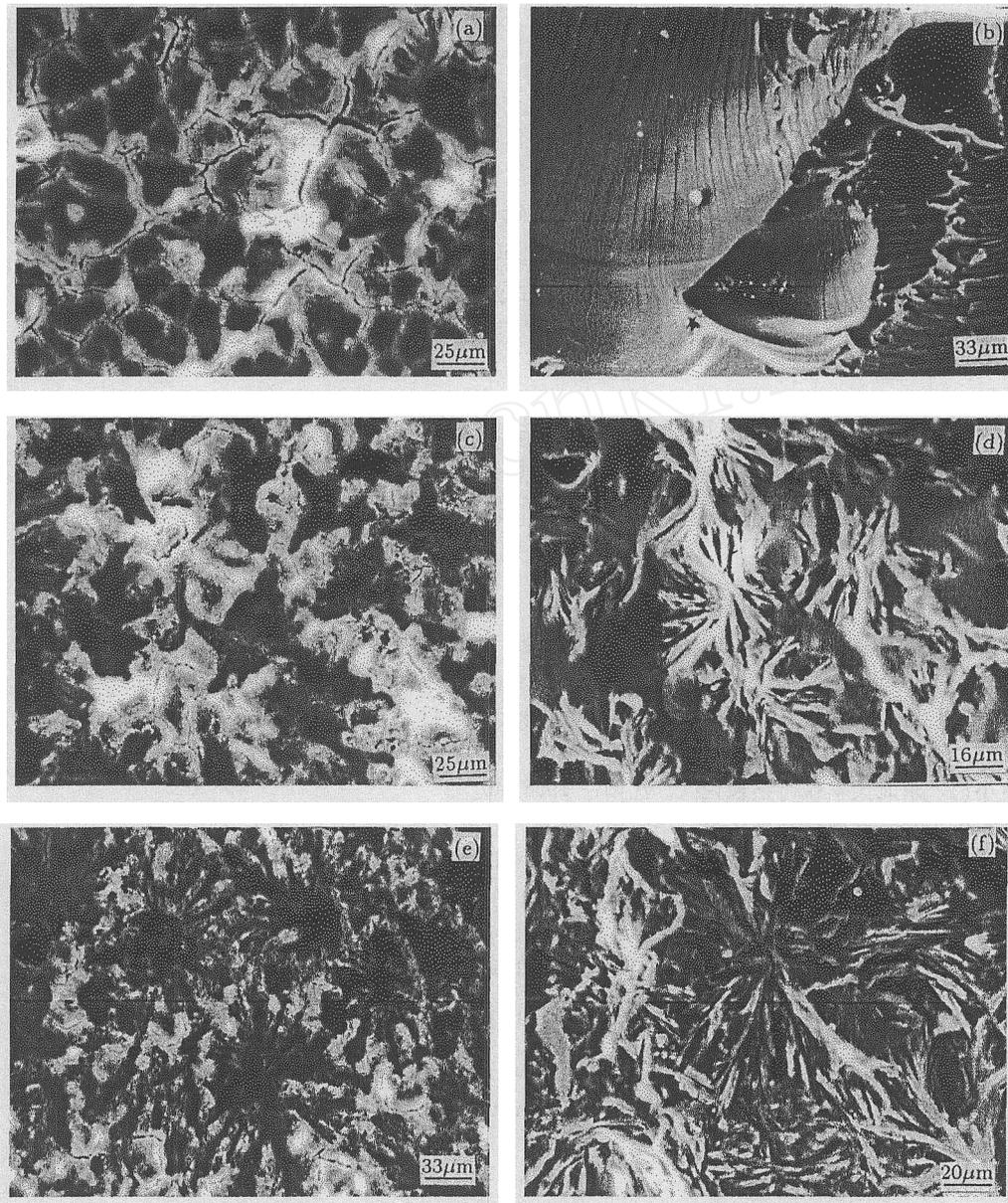


图 2 不同晶化温度下样品表面及断口的显微形貌 (SEM)

Fig. 2 Morphologies of specimens (a) polished surface and (b) fracture surface crystallized at 850°C; (c) polished surface and (d) fracture surface crystallized at 900°C; (e) polished surface and (f) fracture surface crystallized at 950°C

900°C 晶化的样品则发生了较大的变化. 样品中析出了大量的晶体, 由于四种晶相的析出温度接近, 从图 2(c) 的形貌和图 2(d) 的断口上无法辨别, 但各种晶相组合为放射形花瓣形貌.

950°C 晶化的样品 (图 2(e)) 呈现明显的菊花状组织形态. 尽管这种组织为磷灰石和云

母相的组合形态,但与黄占杰^[8]等人研制的可切削生物活性微晶玻璃在模拟体液中浸泡后表面出现的磷灰石层的显微形貌极其相似.有学者研究了含氟金云母和氟磷灰石的可切削生物活性微晶玻璃的结晶过程^[9],认为该系统玻璃分相后形成富集 P^{5+} 、 Ca^{2+} 等离子的磷酸盐偏聚相和富集 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 等离子的硅酸盐基体相,在随后的晶化处理中,通过离子扩散,析出磷灰石相和云母相.在本玻璃系统中,由于成分较为复杂,可能存在多个层次的分相,而且各晶相的分布并非相对独立,而是交错重叠.从图 2(f)看,样品的断口呈现穿晶断裂的特征,而且存在晶体拔出的孔洞.云母晶体属层状硅酸盐结构,其(001)面结合强度较差,易发生解理断裂.而磷灰石、假蓝宝石和辉石则易发生沿晶断裂,拔出相应为这三种晶相.经测定,2号样品 $950^{\circ}C$ 晶化后的强度为130MPa.通过控制晶粒尺寸和增加析晶比例,能够进一步提高样品的强度.

4 结论

1. 添加适当的 ZnO,可使可切削生物微晶玻璃的熔化温度由 $1450^{\circ}C$ 降至 $1300^{\circ}C$.
2. 晶化后,可以获得以云母相和氟磷灰石相为主晶相的微晶玻璃,其显微形貌为花瓣状组织,材料具有良好的可切削性能和较高的抗弯强度.

参考文献

- [1] P. W. 麦克米伦,王仞千译.微晶玻璃,第一版.北京:中国建筑工业出版社,1988.84.
- [2] Vogel W, Holand W, Naumann K. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1986, **80**: 34-51.
- [3] 朱光明,黄占杰(ZHU Guang-Ming, et al).硅酸盐学报(*Journal of the Chinese Ceramic Society*), 1988, **16** (5): 416-419.
- [4] 秦小梅.东北大学硕士学位论文.沈阳,1998.40.
- [5] 饶东生主编.硅酸盐物理化学,第一版.北京:冶金工业出版社,1980.63.
- [6] 陈治清主编.口腔材料学,第一版.北京:人民卫生出版社,1995.88.
- [7] Overgaard S, Søballe K, Lind M, et al. *J Bone Joint Surg[Br]*, 1997, **79-B** (4): 654-659.
- [8] 黄占杰,陈小平,朱光明,等.中国生物医学工程学报,2000, **19** (1): 66-71.
- [9] 陈晓峰.山东轻工业学院学报,1991, **5** (1): 1-9.

Low Melting Temperature Machinable Bioactive Glass-ceramic

QIN Xiao-Mei, XIU Zhi-Meng, ZUO Liang, LI Song

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: A basic composition of SiO_2 - MgO - Al_2O_3 - K_2O - CaO - P_2O_5 - F glass system was selected, and different contents of ZnO were added. The melting results show that the addition of ZnO can reduce the melting temperature of the glass from $1450^{\circ}C$ to $1300^{\circ}C$. Thus, the transparent as-cast glasses of the machinable bioactive glass ceramic can be obtained at the lower temperature. The main phases of the glass ceramic are mainly mica phase and apatite phase after crystallization. Microstructure of the glass ceramic is petaloid-like. The fracture of the glass ceramic is transgranular and some crystals are drawn and this feature makes the glass ceramic show high strength. The glass ceramic also has good machinability due to the existence of mica phase.

Key words low-melting temperature; machinability; bioactive; glass-ceramic