



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109701082 B

(45) 授权公告日 2021.10.08

(21) 申请号 201910132511.1

(22) 申请日 2019.02.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109701082 A

(43) 申请公布日 2019.05.03

(73) 专利权人 九江学院
地址 332000 江西省九江市濂溪区前进东
路551号

(72) 发明人 姚海龙 胡晓珍 张梦贤 王洪涛
陈清宇 白小波 纪岗昌

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569
代理人 刘奇

(51) Int. Cl.
A61L 27/42 (2006.01)
A61L 27/50 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101802213 A, 2010.08.11

CN 1115170 A, 1996.01.17

CN 106139252 A, 2016.11.23

CN 106673693 A, 2017.05.17

WO 2012002996 A2, 2012.01.05

Emilija Fidancevska等. Fabrication and characterization of porous bioceramic composites based on hydroxyapatite and titania.《Materials Chemistry and Physics》.2007,第103卷(第1期),第95-100页.

Hai-Long Yao等. Structure, mechanical and bioactive properties of nanostructured hydroxyapatite/titania composites prepared by microwave sintering.《Materials Chemistry and Physics》.2019,第241卷第122340页.

审查员 余婷

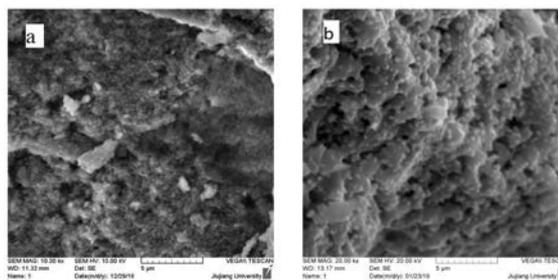
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

一种羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体的制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及生物医用材料技术领域。本发明提供了一种羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体的制备方法,包括如下步骤:(1)将羟基磷灰石粉末、醇类溶剂、冰醋酸和钛前驱体混合,得到羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液;(2)将水滴加至所述羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液中,经陈化,得到羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液;(3)将所述羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液固液分离,得到羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体。将本发明所提供的制备方法得到的羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体在制备羟基磷灰石-氧化钛复合材料时,烧结过程中,氢氧化钛分解,原位形成的二氧化钛相均匀分散在羟基磷灰石-氧化钛复合材料中,可提高复合材料显微硬度。



1. 一种羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将羟基磷灰石粉末、醇类溶剂、冰醋酸和钛前驱体混合,得到羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液;

(2) 将水滴加至所述羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液中,经陈化,得到羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液;

(3) 将所述羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液固液分离,得到羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体;

所述羟基磷灰石粉末的粒径为5nm~1 μ m;

所述醇类溶剂与冰醋酸的体积比为4~6:1;

所述钛前驱体的质量以二氧化钛的质量计,所述水与钛前驱体的质量比为5~10:1;

所述陈化的时间为20~30h。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述醇类溶剂为乙醇、甲醇或异丙醇。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述钛前驱体为钛酸丁酯和四氯化钛中的至少一种。

4. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述钛前驱体的质量以二氧化钛的质量计,所述羟基磷灰石粉末与钛前驱体的质量比为1~9:1。

5. 权利要求1~4任一项所述的制备方法得到的羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体在制作人体硬组织植入材料中的应用。

一种羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体的制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及生物医用材料技术领域,尤其涉及一种羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体的制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近年来,研究接近或类似于自然骨成分的无机生物学材料极其活跃,这是因为医学领域广泛使用的金属有机高分子等生物学材料,其成分和自然骨完全不同,其生物兼容性和人体适应性尚令人不满意。因此,与骨组织生物兼容性最好的羟基磷灰石生物活性材料的应用研究引起了广泛的关注。

[0003] 羟基磷灰石为六方晶系,具有六角柱状结构。羟基磷灰石与其他生物材料的不同之处在于其化学成分与人体硬组织的无机质成分极为相似,骨质中羟基磷灰石约占60%,齿骨的结构也类似于自然骨,且羟基磷灰石的含量高达97%。同时,其粉体颗粒表面结构复杂,比表面能高,具有较高的化学活性,与骨组织极易结合,无毒副作用,界面活性高。这种组织结构能够保持无机成分的体内平衡,从而使其具有良好的生物相容性,故成为目前研究最多的生物材料之一。

[0004] 羟基磷灰石材料在烧结后力学性能低,通常需要向羟基磷灰石中添加均匀分散的二次强化相提高复合材料力学性能,二氧化钛因具有力学性能优良、生物相容性好的优点常被用作增强羟基磷灰石力学性能的材料。现有技术中羟基磷灰石-氧化钛复合材料的制备方法通常有两种,一种是使用机械球磨将羟基磷灰石粉末与二氧化钛或纯钛或氢氧化钛颗粒混合,然后烧结,得到羟基磷灰石-氧化钛复合材料,另一种是将羟基磷灰石胶体与二氧化钛粉末或二氧化钛前驱体混合,然后烧结,得到羟基磷灰石-氧化钛复合材料。其中机械球磨法耗时长,且难以将纳米尺度异质粉末均匀分散,而另一种方法工艺复杂,且需要严格控制过程。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体的制备方法,该制备方法得到的羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体经烧结后,形成的二氧化钛均匀分散在羟基磷灰石-氧化钛复合材料中,且该制备方法简单,易于实施。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0007] 本发明提供了一种羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体的制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 将羟基磷灰石粉末、醇类溶剂、冰醋酸和钛前驱体混合,经搅拌,得到羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液;

[0009] (2) 将水滴加至所述羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液中,经陈化,得到羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液;

[0010] (3) 将所述羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液固液分离,得到羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体。

- [0011] 优选的,所述羟基磷灰石粉末的粒径为5nm~1 μ m。
- [0012] 优选的,所述醇类溶剂为乙醇、甲醇或异丙醇。
- [0013] 优选的,所述钛前驱体为钛酸丁酯和四氯化钛中的至少一种。
- [0014] 优选的,所述钛前驱体的质量以二氧化钛的质量计,所述羟基磷灰石粉末与钛前驱体的质量比为1~9:1。
- [0015] 优选的,所述醇类溶剂与冰醋酸的体积比为4~6:1。
- [0016] 优选的,所述钛前驱体的质量以二氧化钛的质量计,所述水与钛前驱体的质量比为5~10:1。
- [0017] 优选的,所述陈化的时间为0.5~48h。
- [0018] 优选的,所述陈化的时间为20~30h。
- [0019] 本发明还提供了上述技术方案所述的制备方法得到的羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体在制作人体硬组织植入材料中的应用。
- [0020] 本发明提供了一种羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体的制备方法,包括如下步骤:
(1)将羟基磷灰石粉末、醇类溶剂、冰醋酸和钛前驱体混合,得到羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液;
(2)将水滴加至所述羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液中,经陈化,得到羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液;
(3)将所述羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液固液分离,得到羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体。在本发明中,羟基磷灰石粉末与钛前驱体在悬浮液中均匀分布,将水滴加至含有冰醋酸的羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液中,使得钛前驱体缓慢进行水解,在陈化后,钛前驱体充分水解,生成的氢氧化钛均匀分布于羟基磷灰石粉末颗粒周围,经固液分离后得到羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体,该粉体中羟基磷灰石与氢氧化钛分布均匀,当将其用于制作羟基磷灰石-氧化钛复合材料时,烧结过程中,原位生成二氧化钛,二氧化钛能够均匀分散于羟基磷灰石-氧化钛复合材料中,同时还有利于提高羟基磷灰石-氧化钛复合材料显微硬度。

附图说明

- [0021] 图1 实施例1步骤(4)和步骤(5)所得块体的截面形貌图;
- [0022] 图2 实施例1步骤(4)和步骤(5)所得块体的XRD图;
- [0023] 图3 实施例2步骤(4)和步骤(5)所得块体的截面形貌图;
- [0024] 图4 实施例2步骤(4)和步骤(5)所得块体的XRD图;
- [0025] 图5 实施例3步骤(4)和步骤(5)所得块体的截面形貌图;
- [0026] 图6 实施例3步骤(4)和步骤(5)所得块体的XRD图;
- [0027] 图7 对比例1步骤(4)和步骤(5)所得块体的截面形貌图;
- [0028] 图8 对比例1步骤(4)和步骤(5)所得块体的XRD图;
- [0029] 图9 对比例2步骤(4)和步骤(5)所得块体的截面形貌图;
- [0030] 图10 对比例2步骤(4)和步骤(5)所得块体的XRD图。

具体实施方式

- [0031] 本发明提供了一种羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体的制备方法,包括如下步骤:
- [0032] (1)将羟基磷灰石粉末、醇类溶剂、冰醋酸和钛前驱体混合,得到羟基磷灰石-钛前

驱体悬浮液；

[0033] (2)将水滴加至所述羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液中,经陈化,得到羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液；

[0034] (3)将所述羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液依次经洗涤、干燥,得到羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体。

[0035] 本发明将羟基磷灰石粉末、醇类溶剂、冰醋酸和钛前驱体混合,得到羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液。

[0036] 在本发明中,所述羟基磷灰石粉末的粒径优选为5~1000nm,更优选为10~100nm,最优选为10~50nm。

[0037] 在本发明中,所述醇类溶剂优选为乙醇、甲醇或异丙醇。在本发明中,所述醇类溶剂作为溶剂,有利于纳米羟基磷灰石粉末与钛前驱体混合均匀,且具有抑制钛前驱体水解的作用。

[0038] 在本发明中,所述钛前驱体优选为钛酸丁酯和四氯化钛中的至少一种。

[0039] 在本发明中,所述钛前驱体的质量以二氧化钛的质量计,所述羟基磷灰石粉末与钛前驱体的质量比优选为1~9:1,更优选为2~7:1。

[0040] 在本发明中,所述醇类溶剂与冰醋酸的体积比优选为4~6:1,更优选为4.5~5.5:1。在本发明中,所述冰醋酸作为钛前驱体的缓释剂,能够降低钛前驱体的水解速率,避免在后续反应过程中钛前驱体水解过快,产生团聚。

[0041] 本发明对所述羟基磷灰石和醇类溶剂的比例没有特殊限定。

[0042] 本发明对所述羟基磷灰石粉末、醇类溶剂、冰醋酸和钛前驱体的混合顺序没有特殊限定,可以为任意混合顺序。在本发明实施例中,优选将醇类溶剂与羟基磷灰石粉末、冰醋酸混合,得到羟基磷灰石悬浮液,然后将所述羟基磷灰石悬浮液与所述钛前驱体混合,得到羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液;更优选为将所述钛前驱体滴入所述羟基磷灰石悬浮液中,得到羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液。在本发明中,上述加料顺序可以减少钛前驱体的水解。

[0043] 本发明对所述混合的方式没有特殊限定,能够得到稳定的羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液即可。在本发明实施例中,所述混合的方式优选为搅拌。

[0044] 得到羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液后,本发明将水滴加至所述羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液中,经陈化,得到羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液。在本发明中,将水以滴加的方式加入羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液中,可以使钛前驱体缓慢水解,而陈化过程可使钛前驱体进一步水解,从而使水解产生的氢氧化钛均匀地分布在羟基磷灰石周围。

[0045] 在本发明中,所述水优选为去离子水。

[0046] 在本发明中,所述水滴加的速度优选为5~100滴/min,更优选为10~80滴/min,最优选为30~50滴/min。

[0047] 在本发明中,所述钛前驱体的质量以二氧化钛的质量计,所述水与钛前驱体的质量比优选为5~10:1,更优选为7~8:1。

[0048] 在本发明中,所述水滴加至所述羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液的过程中,优选维持所述羟基磷灰石-钛前驱体悬浮液在搅拌状态。本发明对所述搅拌的方式和转速没有特殊限定,使用本领域常用的搅拌方式和转速即可。

[0049] 在本发明中,所述陈化的时间优选为2~48h,更优选为20~30h;所述陈化的温度优

选为室温。

[0050] 得到羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液后,本发明将所述羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液固液分离,得到羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体。

[0051] 在本发明中,所述固液分离的过程优选为将所述羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液与水混合后,依次搅拌、静置分层、上清液去除、过滤,得到固体产物。在本发明中,将所述羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液与水混合后的搅拌步骤可以使羟基磷灰石与氢氧化钛混合均匀;所述静置分层和上清液去除,有利于加快后续的过滤步骤。

[0052] 在本发明中,与所述羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液混合所用水和所述羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液的体积比优选为2~6:1,更优选为3~4:1。

[0053] 得到固体产物后,本发明优选将所述固体产物依次洗涤、干燥,得到羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体。在本发明中,所述洗涤能够将固体产物中残留的醇类溶剂和冰醋酸去除。

[0054] 本发明对所述洗涤的方式没有特殊限定,采用本领域常用的洗涤方式即可。在本发明实施例中,所述洗涤优选为将水和所述固体产物混合,然后依次搅拌、静置沉淀、上清液去除、过滤。在本发明中,所述洗涤的次数优选为3~5次。

[0055] 本发明对所述干燥的方式没有特殊限定,能够得到恒重的羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体即可。在本发明实施例中,所述干燥的温度优选为30~200℃,更优选为70~150℃;所述干燥的时间优选为0.5~4h,更优选为2~3h;所述干燥优选在空气氛围进行。

[0056] 本发明还提供了上述技术方案所述的制备方法得到的羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体在制作人体硬组织植入材料中的应用。

[0057] 本发明对所述制作人体硬组织植入材料的具体方式没有特殊限定,采用本领域技术人员常用的制作人体硬组织植入材料的方法即可。

[0058] 在本发明实施例中,所述制作人体硬组织植入材料的方法,优选包括如下步骤:

[0059] 将羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体装填入模具,经冷等静压成型,得到人体硬组织植入材料型坯;

[0060] 将所述人体硬组织植入材料型坯经无压烧结,得到人体硬组织植入材料成品。

[0061] 本发明将羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体装填入模具,经冷等静压成型,得到人体硬组织植入材料型坯。

[0062] 在本发明中,所述冷等静压成型的压力优选为15~25MPa;所述冷等静压成型的保压时间优选为5~15min。

[0063] 得到人体硬组织植入材料型坯后,本发明将所述人体硬组织植入材料型坯经无压烧结,得到人体硬组织植入材料成品。

[0064] 在本发明中,无压烧结过程中弥散分布于羟基磷灰石粉末颗粒周围的氢氧化钛分解为二氧化钛,可以有效地抑制羟基磷灰石颗粒的烧结长大。

[0065] 在本发明中,所述无压烧结的温度优选为700~1300℃,更优选为900~1200℃;升温至所述无压烧结所需温度的升温速率优选为3~7℃/min;优选每升温180~220℃,保温1.8~2h;当所述温度达到无压烧结所需温度时,继续保温1.5~2.5h。在本发明中,为了避免因升温速率过高带来膨胀量过大引起块体开裂,上述升温速率优选为3~7℃/min,更优选为5℃/min。

[0066] 完成无压烧结后,本发明优选将所得人体硬组织植入材料成品进行冷却。在本发明中,为了避免因降温速率过高带来收缩量过大引起块体开裂,所述冷却的速率优选为5~15°C/min,更优选为10°C/min。

[0067] 下面结合实施例对本发明提供的一种羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体及其制备方法和应用进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0068] 实施例1

[0069] (1) 将90g粒径为20 nm的羟基磷灰石粉末、100 mL无水乙醇与20 mL冰醋酸混合,经机械搅拌1小时,得到羟基磷灰石悬浮液;将42.9g钛酸丁酯溶液以10滴/min的速率逐滴加入到所述羟基磷灰石悬浮液中,边滴边搅拌,得到羟基磷灰石颗粒-钛酸丁酯悬浮液;

[0070] (2) 室温下将100 mL去离子水以10滴/min的速率逐滴加入到羟基磷灰石颗粒-钛酸丁酯悬浮液中,边滴边搅拌;滴加完成后,将所得混合物在室温下陈化24小时,得到羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液;

[0071] (3) 将500mL去离子水加入到所述羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液中,进行搅拌,然后静置沉淀5小时后,去除上清液,然后用滤纸过滤,得到固体产物;重复上述步骤反复洗涤固体产物4次;将洗涤所得固体产物置于马弗炉中,在150°C干燥4小时,得到羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体;

[0072] (4) 将7g所述羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体装填入 ϕ 30mm的圆柱型模具中,在20MPa下冷等静压10分钟,形成圆柱型块体(即羟基磷灰石-氢氧化钛型坯);

[0073] (5) 将所述圆柱型块体置于马弗炉中,在1100°C无压烧结2h,烧结完成后,以10°C/min的降温速率进行空冷,得到羟基磷灰石-二氧化钛块体。

[0074] 图1为本实施例骤(4)和步骤(5)所得块体的掰断面形貌,其中a为步骤(4)所得块体,b为步骤(5)所得块体。由图1可以看出,羟基磷灰石经过高温烧结内部形成连接,存在少量孔洞且晶粒长大;图1中亮色点状物为富二氧化钛,由此可以看出二氧化钛均匀分散于羟基磷灰石中。

[0075] 将本实施例骤(4)和步骤(5)所得块体进行XRD表征,结果如图2所示,其中“烧结温度1100°C”为步骤(5)所得块体,“烧结前”为步骤(4)所得块体。由图2可知,对比本实施例所得羟基磷灰石-氢氧化钛块体烧结前后的XRD曲线可知,本发明所提供的羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体经烧结,羟基磷灰石相与 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 分解产生的 TiO_2 发生化学反应生成磷酸三钙及钛酸钙,复合材料由磷酸三钙、钛酸钙及金红石组成。

[0076] 采用GB/T4340-1999方法测得本实施例所得羟基磷灰石-氧化钛复合材料的显微硬度为168.2 $\text{HV}_{0.05}$ 。

[0077] 实施例2

[0078] (1) 将80g粒径为20 nm的羟基磷灰石粉末、100 mL无水乙醇与40 mL冰醋酸混合,经机械搅拌1小时,得到羟基磷灰石悬浮液;将85.8g钛酸丁酯溶液以10滴/min的速率逐滴加入到所述羟基磷灰石悬浮液中,边滴边搅拌,得到羟基磷灰石颗粒-钛酸丁酯悬浮液;

[0079] (2) 室温下将200 mL去离子水以10滴/min的速率逐滴加入到羟基磷灰石颗粒-钛酸丁酯悬浮液中,边滴边搅拌;滴加完成后,将所得混合物在室温下陈化24小时,得到羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液;

[0080] (3) 将500mL去离子水加入到所述羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液中,进行搅拌,然后

静置沉淀5小时后,去除上清液,然后用滤纸过滤,得到固体产物;重复上述步骤反复洗涤固体产物4次;将洗涤所得固体产物置于马弗炉中,在150℃干燥4小时,得到羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体;

[0081] (4) 将7g所述羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体装填入 ϕ 30mm的圆柱型模具中,在20MPa下冷等静压10分钟,形成圆柱型块体(即羟基磷灰石-氢氧化钛型坯);

[0082] (5) 将所述圆柱型块体置于马弗炉中,在1100℃无压烧结2h,烧结完成后,以10℃/min的降温速率进行空冷,得到羟基磷灰石-二氧化钛块体。

[0083] 图3为本实施例步骤(4)和步骤(5)所得块体的掰断面形貌,其中a为步骤(4)所得块体,b为步骤(5)所得块体。由图3可以看出,羟基磷灰石经过高温烧结内部形成连接,存在少量孔洞且晶粒长大;图3中亮色点状及棒状区域为富二氧化钛,由此可以看出二氧化钛均匀分散于羟基磷灰石中。

[0084] 将本实施例步骤(4)和步骤(5)所得块体进行XRD表征,结果如图4所示,其中“烧结温度1100℃”为步骤(5)所得块体,“烧结前”为步骤(4)所得块体。由图4可知,对比本实施例所得羟基磷灰石-氢氧化钛块体烧结前后的XRD曲线可知,本发明所提供的羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体经烧结,羟基磷灰石相与 $Ti(OH)_4$ 分解产生的 TiO_2 发生化学反应生成磷酸三钙及钛酸钙,复合材料由磷酸三钙、钛酸钙及金红石组成。

[0085] 采用GB/T4340-1999方法测得本实施例所得羟基磷灰石-氧化钛复合材料的显微硬度为340.7 $HV_{0.05}$ 。

[0086] 实施例3

[0087] (1) 将70g粒径为20 nm的羟基磷灰石粉末、100 mL无水乙醇与60 mL冰醋酸混合,经机械搅拌1小时,得到羟基磷灰石悬浮液;将128.9g钛酸丁酯溶液以10滴/min的速率逐滴加入到所述羟基磷灰石悬浮液中,边滴边搅拌,得到羟基磷灰石颗粒-钛酸丁酯悬浮液;

[0088] (2) 室温下将200 mL去离子水以10滴/min的速率逐滴加入到羟基磷灰石颗粒-钛酸丁酯悬浮液中,边滴边搅拌;滴加完成后,将所得混合物在室温下陈化24小时,得到羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液;

[0089] (3) 将500mL去离子水加入到所述羟基磷灰石-氢氧化钛悬浮液中,进行搅拌,然后静置沉淀5小时后,去除上清液,然后用滤纸过滤,得到固体产物;重复上述步骤反复洗涤固体产物4次;将洗涤所得固体产物置于马弗炉中,在150℃干燥4小时,得到羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体;

[0090] (4) 将7g所述羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体装填入 ϕ 30mm的圆柱型模具中,在20MPa下冷等静压10分钟,形成圆柱型块体(即羟基磷灰石-氢氧化钛型坯);

[0091] (5) 将所述圆柱型块体置于马弗炉中,在1100℃无压烧结2h,烧结完成后,以20℃/min的降温速率进行空冷,得到羟基磷灰石-二氧化钛块体。

[0092] 图5为本实施例步骤(4)和步骤(5)所得块体的掰断面形貌,其中a为步骤(4)所得块体,b为步骤(5)所得块体。由图5可以看出,羟基磷灰石经过高温烧结内部形成连接,存在少量孔洞且晶粒长大;图5中亮色点状及棒状区域富二氧化钛,由此可以看出二氧化钛均匀分散于羟基磷灰石中。

[0093] 将本实施例步骤(4)和步骤(5)所得块体进行XRD表征,结果如图6所示,其中“烧结温度1100℃”为步骤(5)所得块体,“烧结前”为步骤(4)所得块体。由图6可知,对比本实施例

所得羟基磷灰石-氢氧化钛块体烧结前后的XRD曲线可知,本发明所提供的羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体经烧结,羟基磷灰石相与 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 分解产生的 TiO_2 发生化学反应生成磷酸三钙及钛酸钙,复合材料由磷酸三钙、钛酸钙及金红石组成。

[0094] 采用GB/T4340-1999方法测得本实施例所得羟基磷灰石-氧化钛复合材料的显微硬度为 $305.2 \text{ HV}_{0.05}$ 。

[0095] 对比例1

[0096] 将8g粒径为20 nm的羟基磷灰石粉末按照实施例1步骤(4)和(5)进行冷等静压成型和烧结,得到羟基磷灰石块体。

[0097] 图7为本实施例步骤(4)和步骤(5)所得块体的掰断面形貌,其中a为步骤(4)所得块体,b为步骤(5)所得块体。由图7可以看出,羟基磷灰石经过高温烧结后,内部形成连接并形成了均匀孔隙,且晶粒尺寸明显增加。

[0098] 将本实施例步骤(4)和步骤(5)所得块体进行XRD表征,结果如图8所示,其中“烧结温度 1100°C ”为步骤(5)所得块体,“烧结前”为步骤(4)所得块体。由图8可知,对比本实施例所得羟基磷灰石块体烧结前后的XRD曲线可知,纯羟基磷灰石晶体结构并未发生变化。

[0099] 采用GB/T4340-1999方法测得本对比例所得羟基磷灰石的显微硬度为 $140.8 \text{ HV}_{0.05}$,低于实施例1~3。

[0100] 对比例2

[0101] 将90g粒径为20 nm的羟基磷灰石粉末与10g粒径为20 nm的二氧化钛粉末混合,得到羟基磷灰石-二氧化钛复合粉体;

[0102] 将8g所述羟基磷灰石-二氧化钛复合粉体按照实施例1步骤(4)和(5)进行冷等静压成型和烧结,得到羟基磷灰石-二氧化钛块体。

[0103] 图9为本实施例步骤(4)和步骤(5)所得块体的掰断面形貌,其中a为步骤(4)所得块体,b为步骤(5)所得块体。由图9可以看出,羟基磷灰石经过高温烧结形成内部连接,存在大量孔洞且晶粒长大;图9中白色圆圈所示区域为富二氧化钛,由此可以看出二氧化钛并未均匀分散于羟基磷灰石中,而是形成团聚体分散在复合材料中。

[0104] 将本实施例步骤(4)和步骤(5)所得块体进行XRD表征,结果如图10所示,其中“烧结温度 1100°C ”为步骤(5)所得块体,“烧结前”为步骤(4)所得块体。由图10可知,对比本实施例所得羟基磷灰石-氢氧化钛块体烧结前后的XRD曲线可知,本发明所提供的羟基磷灰石-氢氧化钛复合粉体经烧结,羟基磷灰石相与 TiO_2 相发生化学反应生成磷酸三钙及钛酸钙,复合材料由磷酸三钙、钛酸钙及金红石组成。

[0105] 采用GB/T4340-1999方法测得本对比例所得羟基磷灰石-二氧化钛块体的显微硬度为 $154.7 \text{ HV}_{0.05}$,高于对比例1所得纯羟基磷灰石、低于实施例1~3所得羟基磷灰石/氧化钛复合块体的显微硬度。

[0106] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

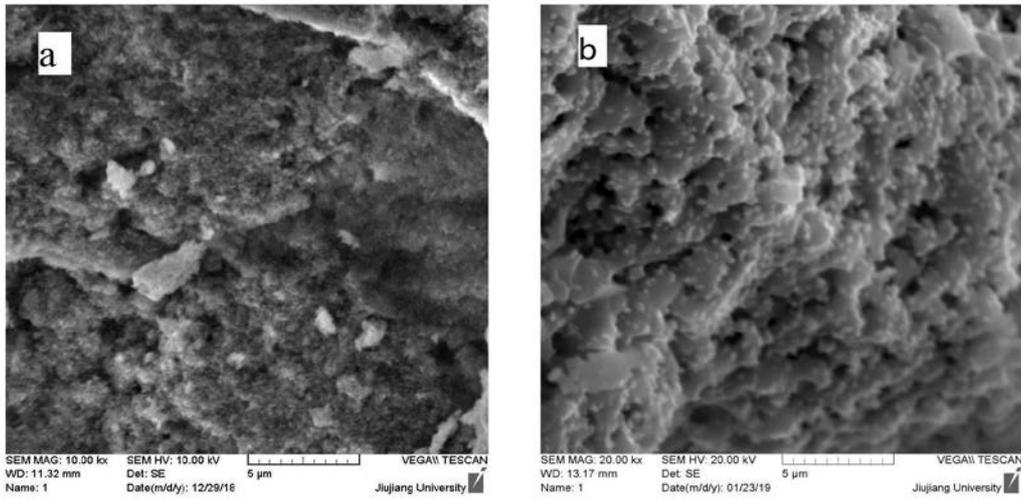


图1

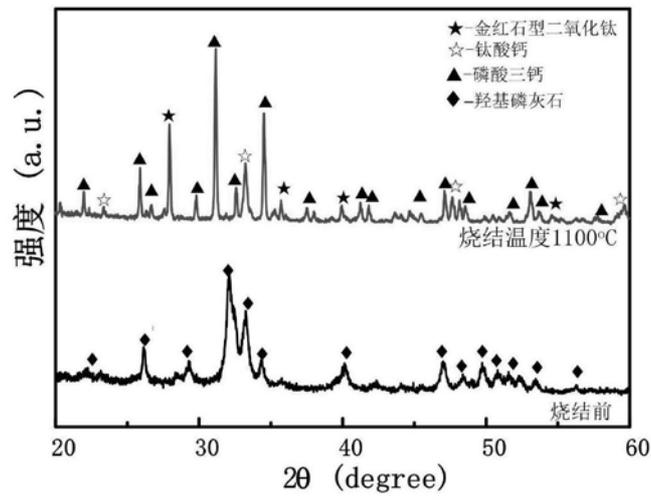


图2

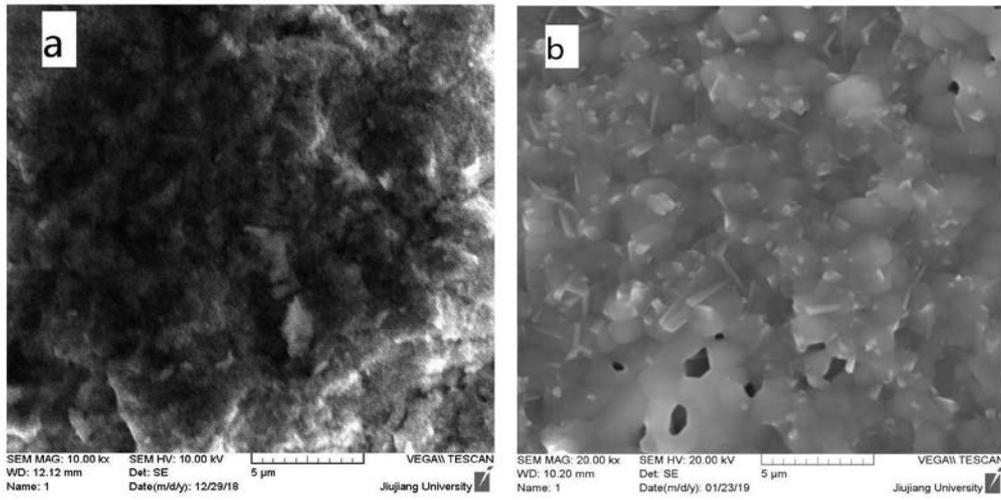


图3

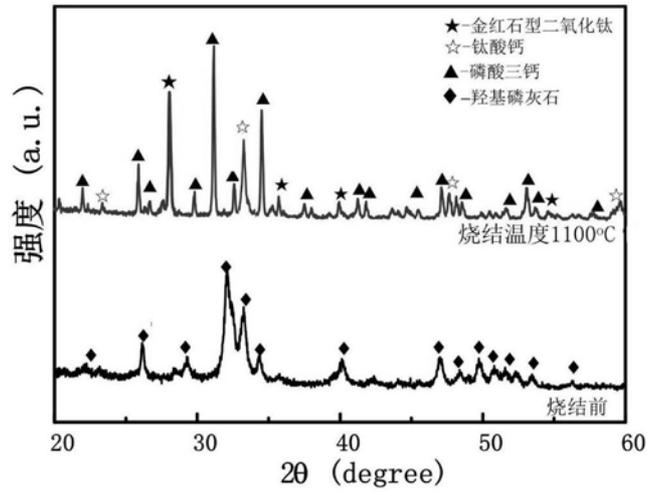


图4

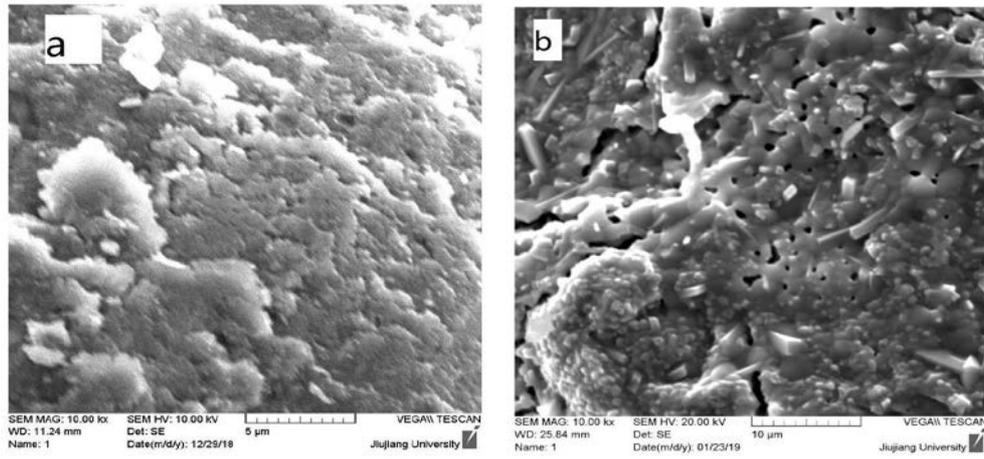


图5

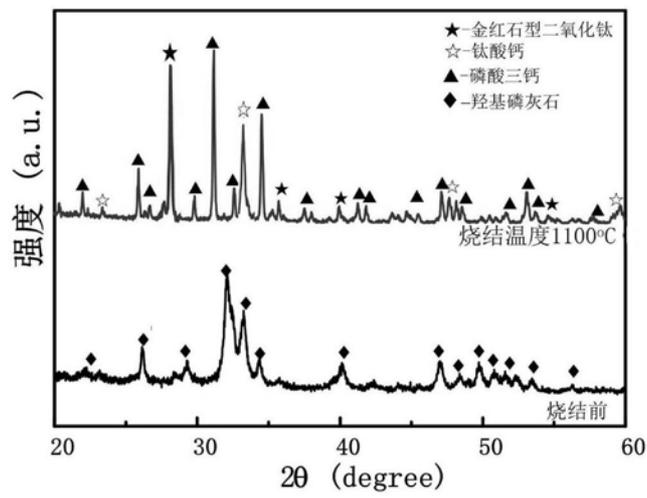


图6

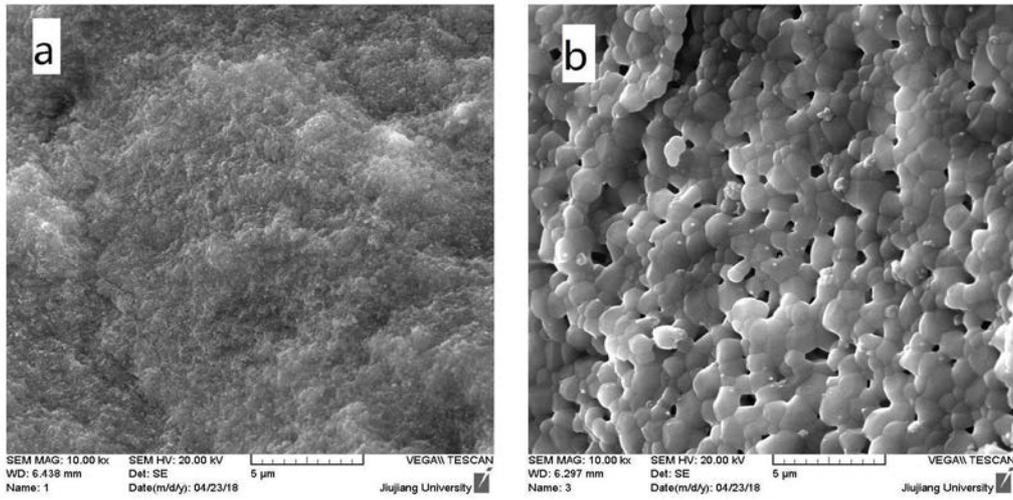


图7

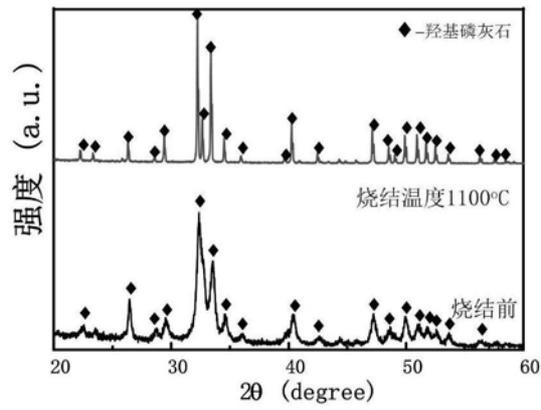


图8

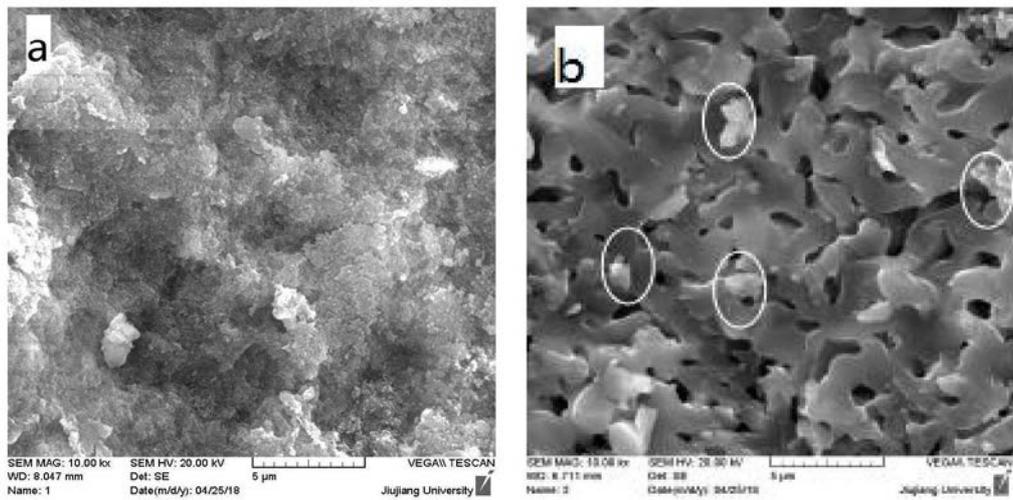


图9

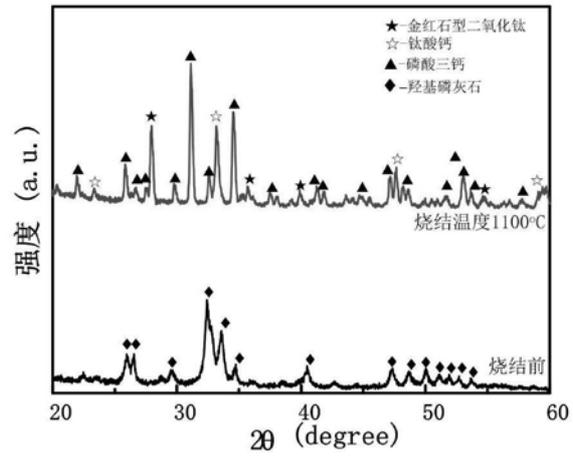


图10