

## 研究简报

## 等离子喷涂羟基磷灰石涂层的晶化及其结构特征

吕宇鹏<sup>\*1</sup> 李士同<sup>1</sup> 朱瑞富<sup>1</sup> 李木森<sup>1</sup> 雷廷权<sup>2</sup><sup>(1)</sup> 山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061)<sup>(2)</sup> 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

关键词: 等离子喷涂 羟基磷灰石 涂层 晶化 结构

分类号: O613.62 O614.23\*1

## 0 引言

HA(Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) 涂层由于能够赋予种植体以生物活性而在人体硬组织的缺损修复和重建治疗中得以广泛应用。但 HA 经喷涂后, 会产生明显的分解、非晶化和失羟等现象, 这将影响其植入后的生物学和力学性能。作为种植体使用的 HA 涂层应具有高结晶度和相稳定性<sup>[1]</sup>, 其结晶度越高, 则稳定性越高, 溶解和降解越慢, 越有利于骨整合的形成<sup>[2-6]</sup>。低结晶度涂层可通过热处理的方法提高其结晶度, 以使种植体获得长期稳定的效果。本文重点研究了等离子喷涂 HA 涂层经热处理晶化后结晶度和 OH<sup>-</sup> 的恢复情况, 同时发现涂层中形成了纳米尺寸 HA 粒子。

## 1 实验内容与方法

## 1.1 样品制备

基体材料为工业纯钛 (TA2), 涂层材料选用颗粒直径为 40~60 μm 高结晶度羟基磷灰石 (HA) 粉末, 利用 Sulzer Metco 9M 大气等离子喷涂系统制备涂层。喷涂功率为 40kW, 喷涂距离为 160mm。涂层厚度约为 50 μm。试样的晶化热处理在普通箱式电阻炉中进行, 升温速度为 5~8 °C·min<sup>-1</sup>, 试样均随炉升温 and 冷却。采用的保温温度为 500~800 °C, 保温时间为 2~6h, 在 800 °C 下附加一组 40min 的保温时间。

## 1.2 组织与结构分析

用日本产 D/max-γB 型 X 射线衍射仪检测样品中的相组成、晶粒尺寸和结晶度等, 测试条件为: 铜靶 (Kα), 管压 40kV, 管流 100mA; 扫描速度为 4°·min<sup>-1</sup>, 扫描范围为 10°~70°。采用红外吸收光谱和拉曼光谱分析样品中的基团特征。红外光谱分析采用 KBr 压片法、在配置 DTGS 检测器和 KBr 分束器的 NICOLET NEXUS 470 型傅里叶变换红外光谱仪上进行, 仪器的分辨率为 4cm<sup>-1</sup>, 扫描次数为 32, 扫描范围为 4000~400cm<sup>-1</sup>。拉曼光谱在美国产 Spex-1430 双光栅拉曼光谱仪上进行, 扫描步进为 1cm<sup>-1</sup>, 积分时间为 0.5s, 扫描范围为 400~1200 cm<sup>-1</sup> 和 3500~4000cm<sup>-1</sup>。

用日本产 JXA-840 型扫描电子显微镜观察涂层的表面形貌。用 JXA-8800R 型电子探针分析仪及其 Link ISIS300 能谱附件分析试样中微区成分, 其加速电压为 20kV, 工作距离为 11mm, 波谱 (WDS) 分析的束电流为 2.00 × 10<sup>-8</sup>A。

## 2 结果与讨论

## 2.1 晶化温度对相结构的影响

图 1 为 HA 涂层在不同温度下经 2h 热处理后的 XRD 谱。与原始涂层相比, 热处理后涂层的结晶度大幅度提高。经 500 °C 热处理后, 涂层中仍含有一定量的非晶相, 除了 HA 的衍射峰外, CaO 和磷酸四钙 (TTCP) 也呈明显的结晶状态。随温度的升高, 涂

收稿日期: 2002-03-22。收修改稿日期: 2002-05-08。

山东省优秀中青年科学家科研奖励基金项目 (No. 9810)。

\* 通讯联系人。E-mail: biosdu@sdu.edu.cn

第一作者: 吕宇鹏, 男, 32 岁, 博士; 研究方向: 生物医学材料。

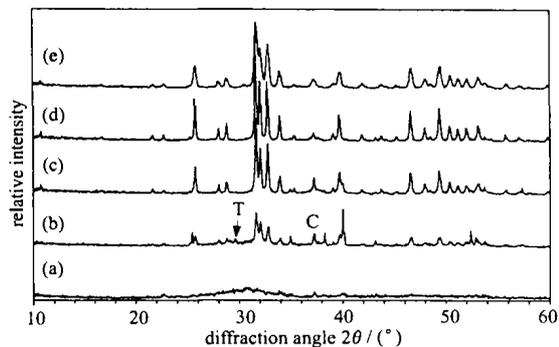


图 1 HA 涂层在不同温度下保温 2h 后的 X 射线衍射谱  
Fig. 1 XRD patterns of HA coatings (a) as-sprayed, (b) heated at 500°C, (c) 600°C, (d) 700°C and (e) 800°C for 2h in air (C: CaO; T: TTCP; unmarked peaks: HA)

层的结晶度呈显著提高的趋势。至 600°C 时, 非晶相消失, TTCP 也转变为 HA。在 800°C 加热时, 各衍射峰均有所宽化。因此对于该涂层而言, 在 600~700°C 下可获得较高的结晶度。

在 500°C 热处理后的涂层中主要的非 HA 相为 TTCP 和 CaO, 未发现 TCP, 这主要是由于等离子喷涂过程中失 P 而引起涂层易生成高 Ca/P 比相所致。已提出的 TTCP 转变为 HA 的反应式为<sup>[6]</sup>:  $3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 2\text{Ca}^{2+} + 4\text{OH}^-$ , 但未见关于其转变机制的报道, TTCP 与 HA 结构类型的相似性应是这种转变的基础。涂层中 CaO 的含量随温度的升高呈现比较复杂的变化, 从 500°C 到 600°C, 涂层中非晶 CaO 部分发生晶化, 其衍射峰表现出增强的趋势; 从 600°C 到 700°C, 主要发生 CaO 向 HA 的转变过程, 因此在 700°C 时涂层中的 CaO 量明显减少; 800°C 时 CaO 量的增多可能是 HA 重又分解出 CaO 所致, 或是由于在如此高的温度下, 环境中的 H<sub>2</sub>O 含量较少, 难以满足 CaO 向 HA 转变的需要所致。涂层的结晶度随温度的升高在 700°C 达到峰值, 在 800°C 各衍射峰反而宽化。导致这种变化的原因还不十分明确, 但在此温度下 HA 的分解<sup>[7]</sup>、OH<sup>-</sup>凝聚丢失<sup>[8]</sup>、非晶晶化应力<sup>[9]</sup>以及加热过程中弥散 HA 微粒的生成<sup>[5]</sup>都可引起衍射峰的宽化。

涂层中的 OH<sup>-</sup>丢失后, HA 晶格中的两个单价的 OH<sup>-</sup>被一个二价的 O<sup>2-</sup>和一个空位所替代, 这将导致其六方结构的对称性发生畸变; 同时 OH<sup>-</sup>与其周围的 Ca 离子的结合比 O-Δ(Δ: 空位)对更加紧密, 因此 OH<sup>-</sup>的丢失将促进 Ca<sup>2+</sup>的释放而不利于涂层的稳定性<sup>[10]</sup>。在生物相容性方面, OH<sup>-</sup>的丢失对

血液相容性和细胞相容性不利, 所以 HA 中 OH<sup>-</sup>含量也是应重点考虑的一个因素<sup>[11]</sup>。XRD 分析已证实热处理后涂层能够较好地恢复其结构完整性, 但 OH<sup>-</sup>含量的变化从红外吸收谱和拉曼谱中才能得到更准确的确定。

涂层晶化后 OH<sup>-</sup>含量的变化情况示于图 2。可以看出, IR 谱中 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>各吸收峰的峰位完整, 峰形尖锐, 反映出涂层具有较高的结晶度。同时, OH<sup>-</sup>在 3570 和 631cm<sup>-1</sup> 处的吸收明显, 表明 OH<sup>-</sup>恢复良好。在 600 和 700°C 保温可获得较高的 OH<sup>-</sup>含量, 但在 800°C 热处理后, OH<sup>-</sup>的吸收峰反而显著减弱, 这是由于在此温度下空气中的 H<sub>2</sub>O 含量降低, HA 晶格中的 OH<sup>-</sup>也可发生凝缩而失水, 这预示了在较高温度下加热不利于 OH<sup>-</sup>的恢复。OH<sup>-</sup>的缺失导致 HA 晶格的畸变, 这可能对在 800°C 时 HA 衍射峰的宽化现象有贡献。因此对于 OH<sup>-</sup>的恢复而言, 在 700°C 处理较为合适。上述 OH<sup>-</sup>的恢复只是依赖于高温空气中的水分, 因此在生产中也是简单易行的。

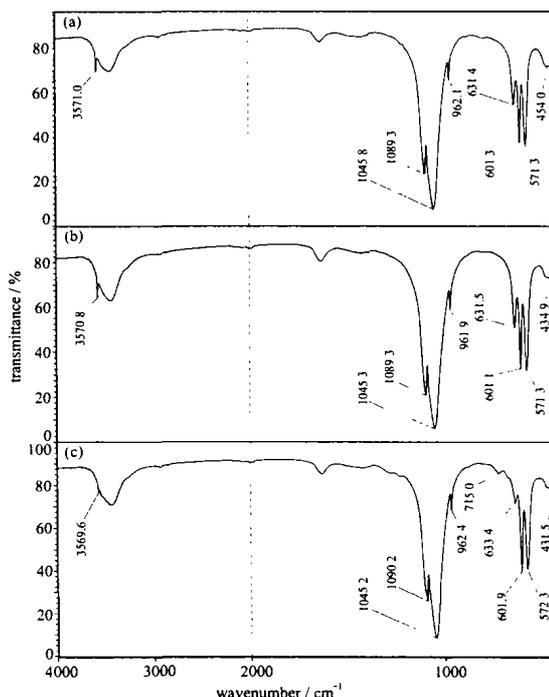


图 2 HA 涂层热处理晶化后的红外吸收谱  
Fig. 2 FTIR spectra of HA coatings after 2h post-spraying heat treatment at (a) 600°C, (b) 700°C and (c) 800°C in air

热处理后 OH<sup>-</sup>的恢复还可从激光拉曼散射谱中得到反映。HA 原始涂层及经 600°C × 2h 处理后

涂层的拉曼散射谱示于图 3。可以看出,原始涂层中未出现  $\text{OH}^-$  的谱带,  $\text{PO}_4^{3-}$  谱带的特征性也不明显。经热处理后,出现了清晰而尖锐的  $\text{OH}^-$  ( $3572\text{cm}^{-1}$ ) 和  $\text{PO}_4^{3-}$  的谱带,  $951, 962\text{cm}^{-1}$  处的最强吸收峰是由  $\text{PO}_4^{3-}$  四面体的对称伸缩振动引起。同时,  $\text{PO}_4^{3-}$  的谱带出现分峰现象,这也说明 HA 结构完整性得到了恢复。

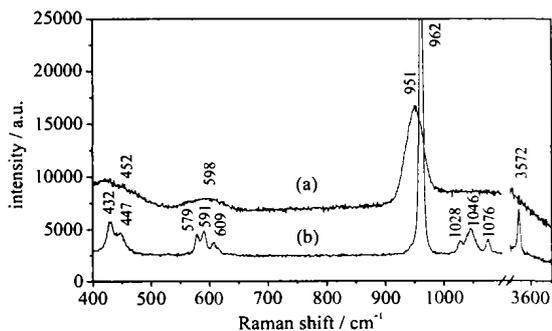


图 3 原始 HA 涂层与  $600^\circ\text{C}$  热处理晶化后涂层的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of (a) as-received coating and (b) after 2h post-deposition heat treatment at  $600^\circ\text{C}$  in air

## 2.2 晶化时间对相结构的影响

HA 涂层在  $500^\circ\text{C}$  保温不同时间后的 X 射线衍射谱示于图 4。在该温度下,随着时间的延长,HA 的结晶度呈明显提高的趋势。但即使保温 6h 后,涂层中仍保留一定量的 CaO 和 TTCP 以及极少量的  $\beta$ -TCP 等分解相。在  $600^\circ\text{C}$  保温时,随着时间的延长,HA 衍射峰的数量和强度未显示出明显的变化;涂层中的 TTCP 和 TCP 相已全部转变为 HA,但 CaO 依然存

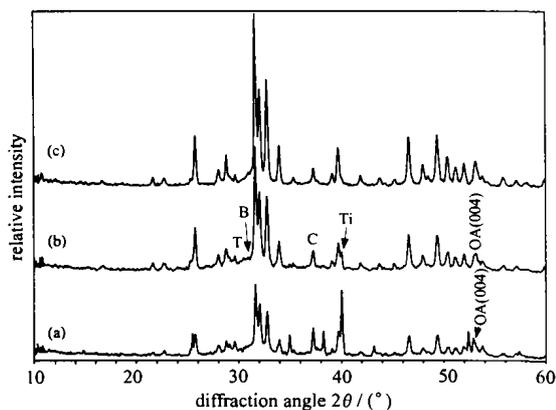


图 4 HA 涂层在  $500^\circ\text{C}$  下保温不同时间的 X 射线衍射谱  
Fig. 4 X-ray diffraction patterns for HA coatings with (a) 2h, (b) 4h and (c) 6h at  $500^\circ\text{C}$  post-spraying heat treatment in air (B:  $\beta$ -TCP; C: CaO; T: TTCP; unmarked peaks: HA)

在并随保温时间的延长其衍射强度降低(图 5)。在  $500^\circ\text{C}$  和  $600^\circ\text{C}$  下, CaO 的含量均随时间的延长而减少,在  $600^\circ\text{C}$  下的这种表现更加明显,而且可使 CaO 达到更低的含量。因此,在  $500^\circ\text{C}$  处理时,延长时间对提高结晶度和降低 CaO 含量都是必须的;在  $600^\circ\text{C}$  处理时,延长时间会轻微降低 HA 的结晶度,但可有效降低 CaO 含量。CaO 极易与水发生反应,因此不希望在种植体的涂层中含有  $\text{CaO}^{[12]}$ 。TTCP 在  $500^\circ\text{C}$  下随保温时间的延长逐渐减少,而在  $600^\circ\text{C}$  的各温度下均未出现,表明其在 2h 以内的保温时间中就可转变完毕。

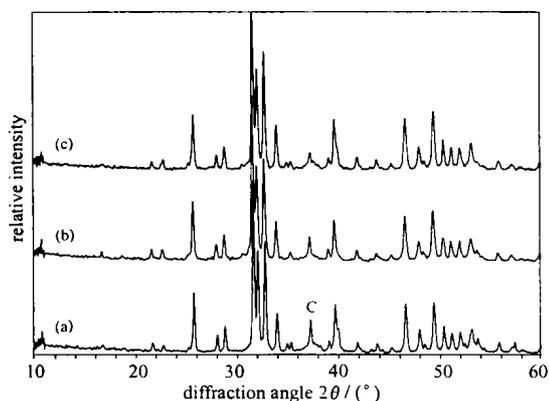


图 5 HA 涂层在  $600^\circ\text{C}$  下保温不同时间的 X 射线衍射谱  
Fig. 5 X-ray diffraction patterns for HA coatings with (a) 2h, (b) 4h and (c) 6h at  $600^\circ\text{C}$  post-spraying heat treatment in air (C: CaO; unmarked peaks: HA)

在 HA 涂层的非晶晶化和 TTCP 等分解相转变为 HA 的过程中,  $\text{OH}^-$  不可能完全满足 HA 分子结构的需要,因此将不可避免地产生中间相氧磷灰石 OA。OA 的  $c$  轴稍长于 HA,这将导致含有  $c$  轴指数的某些晶面的衍射峰的分裂,那么 XRD 图中晶面 (004) 衍射峰的分裂应比较明显,从 XRD 图中 (004) 峰的特征可判断 OA 的存在与否<sup>[12]</sup>。在  $500^\circ\text{C}$  保温 2h 和 4h 后涂层的 XRD 图中可观察到 (004) 峰的宽化和分裂现象(图 4a, b),因为此时涂层还含有少量的非晶相,正处于向结晶 HA 的转变之中,而且  $\text{OH}^-$  未能完全恢复,相对而言含有较多的 OA。当在此温度下保温 6h 或在更高温度下保温 2h,涂层中向结晶 HA 的转变基本结束,  $\text{OH}^-$  得以较充分恢复,因此未出现 (004) 峰的宽化和分裂现象(图 4c)。

## 2.3 结晶 HA 的形态与分布

未经热处理的涂层颗粒表面光滑,经热处理后,

涂层表面发生了明显的变化,即出现细小的点状、多面体状或针状的颗粒(图 6)。经在 700℃ 处理 2h 后,新生粒子为细小点状(图 6b)。在 800℃ 处理 40min 后,可见结晶颗粒镶嵌于大颗粒之中,并且具有一定的形状特征(图 6c); 经 2h 处理后,表面颗粒增多、直径增大,同时原来规则的形状消失,有些颗粒聚集成团,在某些部位还发现花瓣状的颗粒(图 6d)。这些颗粒的直径约在 100~300nm 之间,且具有相似的分布规律,即在涂层的裂纹或边缘处颗粒或颗粒聚集体的直径较大,这可能是由于此类位置较多的缺陷和较大的应力促进转变所致。在其它研究中也发现热处理后 HA 涂层表面微小粒子的生成<sup>[5,7,13]</sup>,在真空条件下,经 1000℃ × 30min 热处理涂层表面的微小粒子被认为是 HA 的分解产物,水处理后的 HA 表面则结晶出针状晶体<sup>[4]</sup>。本研究在 600~800℃ 温度范围内进行晶化热处理,HA 表面的微粒不应是 HA 的分解产物,因为 XRD 分析结果表明在此温度范围内未产生分解产物。因此,这类微粒应是涂层中非晶结晶后的 HA 晶体。

电子探针分析表明,经 700℃ × 2h 处理的 HA

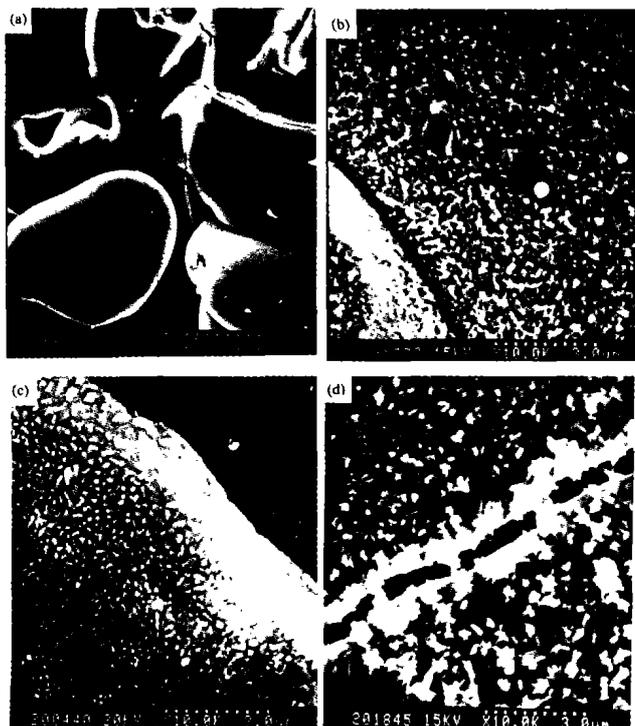


图 6 涂层表面结晶 HA 粒子的形貌

Fig. 6 SEM morphologies of (a) as-sprayed coating and recrystallized HA particles on the coatings after heat treatment at (b) 700℃ for 2h, (c) 800℃ for 40min and (d) 800℃ for 2h

表层粒子的 Ca/P 原子比为 1.5~1.7,与 HA 晶体中 Ca/P 原子比的理论值相符合; 经 800℃ 热处理 HA 表面粒子的 Ca/P 原子比均为 2.1~2.3,高于 HA 晶体中 Ca/P 原子比的理论值,这可能是由于在此温度下环境中的 H<sub>2</sub>O 量较少,不利于 OH<sup>-</sup> 的回复,从而使部分结晶磷灰石为缺 P 的不完整结构。在 800℃ 下不同时间处理后的涂层表面粒子的形态不同,这可能是由于结晶 HA 的生长环境不同所致。在处理时间为 40min 时,结晶 HA 从涂层的非晶相中产生,处于周围固体的包围和限制之中,不能完全自由地成长为理想的结晶形态; 经 2h 的处理后,结晶体露出涂层表面,其生长的自由度增大,此时可按照其自身的生长习性生长为特定的形态。

根据谢乐公式  $R_{hkl} = K\lambda / \beta \cos \theta$  可计算出经不同热处理后涂层中晶粒在反射晶面法线方向上的尺寸,式中  $K$  为常数,取值为 1;  $\lambda$  为 X 射线的波长,其值为 0.15405nm;  $\beta = B_{1/2} - b_{1/2}$ ,  $B_{1/2}$  为衍射峰的半高宽,  $b_{1/2}$  为仪器引起的半高宽;  $\theta$  为对应衍射角的一半,所计算出的  $R_{300}$  如表 1 所示。

表 1 热处理晶化 HA 涂层中结晶体的尺寸

Table 1  $R_{300}$  of Crystallites in Heat Treated Coatings

temperature/℃	$B_{1/2}/\text{rad}$	$b_{1/2}/\text{rad}$	$\theta/(\circ)$	$R_{300}/\text{nm}$
500	0.2	0.094	16.4	86.8
600	0.19	0.094	16.4	95.8
700	0.17	0.094	16.4	118.2

可见,随温度的升高,晶体尺寸稍有增大。晶体尺寸与 SEM 观察的结果(图 6)基本一致,与相关研究结果所报道的  $R_{211}$  为 50~100nm 也相近<sup>[5]</sup>。人体骨骼中的 HA 为极小的结晶体,尺寸约为 20 × 50 × 50nm,采用晶化法获得的涂层表面的 HA 纳米颗粒,不但与骨中 HA 具有相似的成分与结构,而且在形态与尺寸上也趋于一致。这有可能在种植体周围骨形成的过程中促进涂层与骨的结合速度<sup>[13]</sup>,从而使这种表面结构在实际应用上具有重要价值。

### 3 结 论

(1) HA 涂层经 (600~700℃) × 2h 的晶化热处理可恢复其结构完整性,在此基础上升高温度反而不利于 OH<sup>-</sup> 和结晶度的恢复。经晶化处理后,非晶相和分解相转变为 HA,少量 CaO 仍残留于涂层中。

(2) 在 500℃ 下,涂层的结晶度随保温时间的延长而逐渐提高; 在 600℃ 下,涂层的结晶度随保温

时间的延长未显示明显变化, 但 CaO 的含量逐渐减少。

(3) 经晶化处理后, 涂层中形成了点状、多面体状、针状和花瓣状的 HA 微粒, 其平均晶粒尺寸约为 100nm。

### 参 考 文 献

- [1] Tsui Y. C., Doyle C., Clyne T. W. *Biomaterials*, **1998**, **19** (22), 2015.
- [2] Chang Y. L., Lew D., Park J. B., Keller J. C. *J. of Oral Maxillofacial Surgery*, **1999**, **57**(9), 1096.
- [3] Weng J., Liu X., Zhang X., Ma Z., Ji X., Zyman Z. *Biomaterials*, **1993**, **14**(8), 578.
- [4] Cao J., Weng J., Feng J., Yang Z., Zhang X. *Biomaterials*, **1996**, **17**(4), 419.
- [5] Zyman Z., Weng J., Liu X., Li X., Zhang X. *Biomaterials*, **1994**, **15**(2), 151.
- [6] De Groot K. *Biomaterials*, **1980**, **1**, 47.
- [7] Weng J., Liu X., Zhang X., De Groot K. *J. of Biomed. Mater. Res.*, **1999**, **30**, 5.
- [8] Lacout J. L. *Calcium Phosphate as Bioceramics*, In: Muster D. *Biomaterials-Hard Tissue Repair and Replacement*, Amsterdam: Elsevier Science Publishers, **1992**, p81.
- [9] Tsui Y. C., Doyle C., Clyne T. W. *Biomaterials*, **1998**, **19** (22), 2031.
- [10] Ducheyne P., Radin S., King L. *J. of Biomed. Mater. Res.*, **1993**, **27**, 25.
- [11] Gross K. A., Berndt C. C., Stephens P. *J. of Mater. Sci.*, **1998**, **33**, 3985.
- [12] Gross K. A., Berndt C. C. *J. of Biomed. Mater. Res.*, **1998**, **39**(4), 580.
- [13] Gross K. A., Berndt C. C. *J. of Mater. Sci: Mater. Med.*, **1994**, **5**, 219.

## Rerystallization and Structure of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coating

LU Yu-Peng<sup>\*·1</sup> LI Shi-Tong<sup>1</sup> ZHU Rui-Fu<sup>1</sup> LI Mu-Sen<sup>1</sup> LEI Ting-Quan<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061)

(<sup>2</sup> School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Phase compositions, function group and surface morphology of recrystallized plasma sprayed hydroxyapatite (HA) coatings were examined by means of X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectra (FTIR), Raman spectra, scanning electron microscope (SEM) and electron probe microanalyzer (EPMA). The results show that the structural integrity of HA was almost completely restored after the heat treatment of (600 ~ 700°C) × 2h. Temperatures above this value were unfavorable to the restoration of OH<sup>-</sup> and crystallinity. The recrystallizing treatment caused amorphous and decomposed phases transform into crystalline HA with a very small amount of CaO retained in coating. Under 500°C, longer keeping time led to a gradual increase of crystallinity, however, under 600°C, the crystallinity showed no obvious changes with decreased CaO content. Meanwhile, nanometer hydroxyapatite crystals with dot-like, polyhedral, acerous and efflorescent shapes and a average size of 100nm originated in the coatings.

**Keywords:** plasma spraying hydroxyapatite coating recrystallization structure