

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0190- 05

羟基磷灰石生物涂层材料界面的电镜观察与分析^①

徐淑华^{1, 3}, 罗承萍¹, 王迎军²

(1. 华南理工大学 机电工程系, 广州 510641; 2. 华南理工大学 材料学院, 广州 510641;

3. 华南理工大学 应用物理系, 广州 510641)

[摘 要] 用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对未经热处理的钛合金基体等离子喷涂羟基磷灰石生物材料的显微结构、相组成和界面结合进行了观察与分析。结果表明: HA 涂层的显微结构疏松, 内部有裂纹和孔洞; 涂层的相结构中, HA 以结晶态和非晶态两种形态存在; HA 和基体的界面结合是以物理结合为主, 界面明显, 没有过渡相, 说明基体和涂层之间化学反应不明显。

[关键词] 羟基磷灰石(HA); 等离子喷涂; 涂层; 界面

[中图分类号] TQ 174

[文献标识码] A

羟基磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 简称 HA)生物材料的化学成分与生物骨组织中的磷酸钙无机物相似。该材料具有良好的生物活性和生物相容性, 自 20 世纪 70 年代中期美国和日本学者成功地合成羟基磷灰石粉料以来, 羟基磷灰石生物陶瓷材料已广泛用于外科手术中^[1]。

但羟基磷灰石陶瓷材料的致命缺点是 HA 材料为脆性材料, 韧性差、强度低、抗折强度和断裂韧性指标均低于人体致密骨, 因而限制了该材料在人体负重较大部位的使用^[2, 3]。

为改善 HA 陶瓷材料的力学性能, 生物陶瓷复合材料引起了人们极大的重视。将生物活性陶瓷 HA 涂于金属表面, 使材料兼具金属和陶瓷的优点, 得到既有金属的强度和韧性, 又具有陶瓷材料的生物活性^[4]。金属基体以钛合金为最佳, 因为钛及钛合金比其它金属材料具有更好的机械和生物相容性, 其强度大, 弹性模量低, 适当条件下, 能与 HA 发生完全化学反应^[5]。因此, 钛及钛合金基体 HA 生物涂层材料集中了钛合金优秀的力学性能和 HA 良好的生物活性, 是一种理想的硬组织植入材料。

HA 与金属基体的界面结合状态, 是 HA 涂层材料存在的主要问题, 因为 HA 与金属基体的物理性能(如热膨胀系数、弹性模量)差别较大, 涂层的界面结合力受到限制。因而如何增加金属与涂层之间的结合状态, 是人们长期以来探讨的课题^[6]。

对钛合金基体 HA 涂层界面的研究, 王迎军等

已做了大量的工作^[7~9], 研究的方法是用 X 射线衍射分析材料的成分, 用扫描电镜观察材料的微观形貌。而用透射电子显微镜研究涂层的微观结构, 这方面的工作报导甚少, 因为涂层的结合强度低, 使得透射电镜样品的制备变得极为困难。作者用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对钛合金基体等离子喷涂 HA 生物材料进行了观察, 对材料的相组成和界面结合状态进行了分析。

1 实验

1.1 HA-金属涂层样品的制备

以 Ti-6Al-4V 合金为基体材料, 用化学沉淀法制备 HA 粉料, 用 GP-80 型等离子喷涂设备制备 HA 涂层样品, 喷涂工艺参数见表 1。喷涂后的 HA 涂层没有经过热处理。

表 1 等离子喷涂 HA 涂层工艺参数

Table 1 Process parameters of plasma spraying on HA bioactive coatings

Rated output / kW	Spraying distance / mm	Powder delivered / ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)	Gas	Gas for powder delivery
25~ 40	20	20~ 40	Ar	N ₂

1.2 透射电镜截面样品的制备

将喷涂后的 HA 涂层样品沿涂层的法线方向切成相等的两片, 再把切成的两片沿涂层表面面对面

① [基金项目] 国家自然科学基金重点资助项目(59932550); 国家自然科学基金资助项目(59872010); 广州自然科学基金资助项目(980551) [收稿日期] 2001- 04- 28; [修订日期] 2001- 06- 09 [作者简介] 徐淑华(1968-), 女, 讲师, 在职博士生。

地用环氧树脂粘合, 然后将样品沿涂层的法线方向切成厚度为 100 μm 薄片, 经砂纸磨薄后, 用离子减薄器进行减薄, 制成电镜的观察样品。

1.3 样品的观察

用扫描电子显微镜对涂层的显微结构进行观察, 用 JEM-100CX 的透射电子显微镜对涂层的相组成和界面结合状态进行了观察。

2 结果与讨论

2.1 Ti 基体 HA 涂层材料的组织形貌

SEM 下观察了未经热处理的等离子喷涂生物活性 HA 涂层表面的组织形貌, 由图 1 可见, HA 涂层结构比较疏松, 涂层表面有气孔和裂纹。研究认为, 涂层表面有一定的气孔率有利于生物体组织的长入, 使材料与生物体组织更容易产生生物结合^[6]。涂层裂纹的产生是由于 HA 和 Ti 合金基体的热膨胀系数差别较大与等离子喷涂过程中温度的急剧变化而造成的。等离子喷涂的冷却速度非常高 (高达 $10^8\text{ }^\circ\text{C/s}$), 基体钛的热膨胀系数 $\alpha = 8.53 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, HA 涂层的热膨胀系数为 $\alpha = 11 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 在高速的冷却过程中, 两种材料的热膨胀系数的不匹配, 使基体与涂层产生不一致收缩, 导致界面处和涂层内产生较大的应力, 引起涂层开裂。

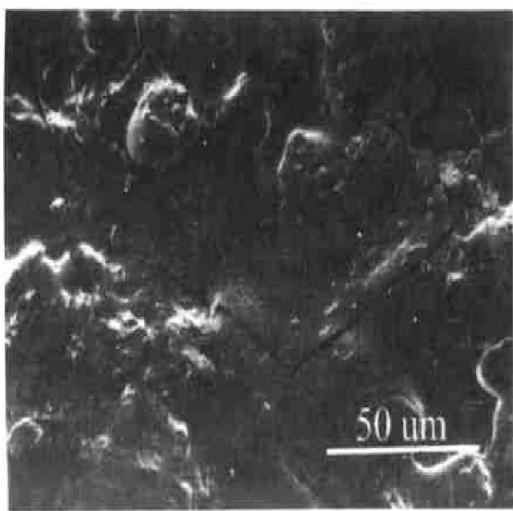


图 1 HA 涂层材料的扫描电镜形貌像

Fig. 1 SEM morphology of HA coating

2.2 Ti 基体 HA 涂层材料的界面

2.2.1 涂层中的 HA 相

材料界面的相组成直接影响着材料的宏观性

能, 在等离子喷涂过程中, HA 粉料经数千度以上等离子焰瞬间的作用, 高速喷涂在金属基体上, 晶态的 HA 粉受热后产生熔融反应, 这种反应尤其在颗粒表面发生, 因而表面的 HA 多数以非晶态的形式出现。图 2(a) 给出的是非晶态 HA 的透射电镜形貌像, 图 2(b) 是其对应的非晶 HA 的衍射环, 各衍射环指数标定由图中给出。

受热熔融变成非晶态的 HA, 又经过等离子喷涂后瞬间的冷却过程, 非晶态 HA 重新结晶, 图 3(a) 给出的是结晶 HA 颗粒的透射电镜形貌像, 颗粒的大小约为 350 nm, 图 3(b) 是其对应的 $[1\bar{2}1\bar{3}]$ 取向的电子衍射图, 衍射斑点的指数标定在图中给出。

图 4(a), 4(b) 给出的是细晶 HA 的透射电镜明、暗场像, 颗粒的大小约为 50~70 nm, 图 4(c) 是其对应的多晶衍射环, 经指数标定, 为 HA 不同晶面的衍射环。这些细晶的产生是由于等离子喷涂过程产生的, 因等离子喷涂后的冷却速度极快, 部分结晶后的 HA 晶体来不及长大, 涂层中的部分 HA 以细晶形式存在。

因此, 在等离子喷涂过程中, 涂层中的 HA 以两种形态存在, 即非晶态 HA 和结晶态 HA (其中结晶态的包括粗大 HA 晶粒和来不及长大的细小 HA 晶粒)。

2.2.2 HA 涂层与基体 Ti 界面

HA 涂层和基体 Ti 的界面的结合状态直接关系到该材料的使用性能, 研究认为, 金属与陶瓷界面的结合有 3 种类型^[10]:

1) 机械结合: 界面结合靠金属与陶瓷接触表面处金属或陶瓷颗粒与具有一定粗糙度的基材表面相互嵌合, 形成机械铆合而相互结合。

2) 物理结合: 颗粒与基材表面接触紧密, 使得它们之间的距离可达到原子尺度, 这种结合是由范德华力或次键形成的分子或原子间的相互作用力。

3) 冶金化学结合: 涂层与基材表面出现扩散和合金化现象, 包括在接触面上生成金属间化合物或固溶体。这种界面是靠共价键、离子键或金属键来结合, 界面结合强度较高。

要使涂层与基体结合牢固, 必须使涂层与基体界面处发生反应形成冶金或化学结合。而此处, 我们用透射电镜观察了 Ti 合金基体和 HA 涂层的界面结合。图 5 给出的是涂层与基体界面结合的透射电镜明、暗场形貌像和对应的电子衍射图, 最外围的亮带对应的是 HA 相, 其对应的电子衍射图由 5(c) 给出, 为 HA $[2\bar{4}29]$ 取向, 指数标定图中给出,

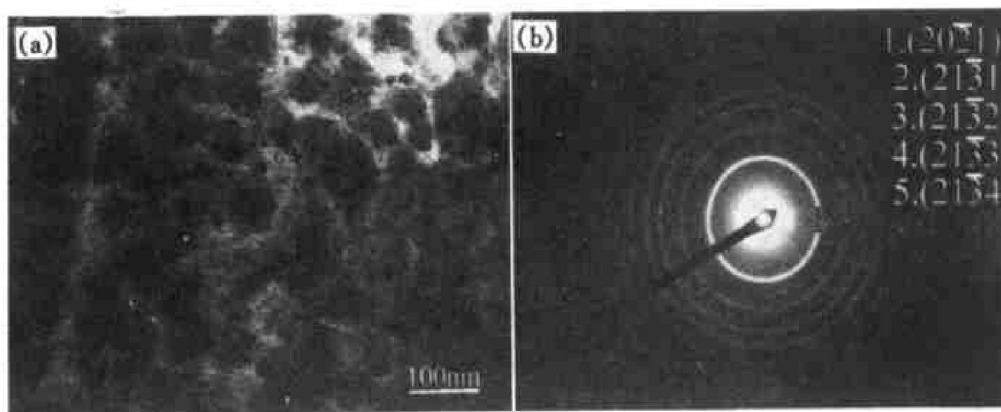


图 2 非晶 HA 的透射电镜形貌像和对应的电子衍射环

Fig. 2 TEM micrographs of amorphous HA and its diffraction pattern

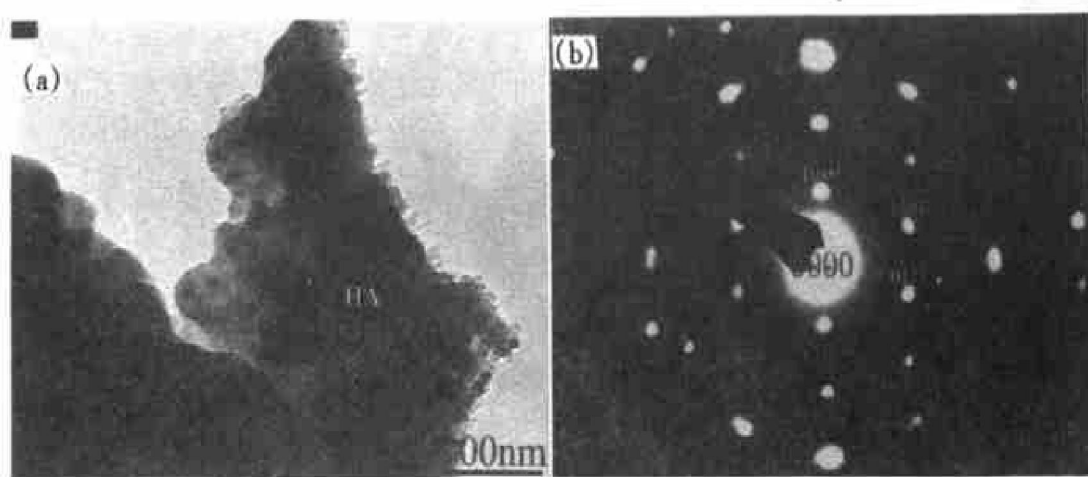


图 3 单晶 HA 的透射电镜形貌像和对应的电子衍射图

Fig. 3 TEM micrographs of crystal HA and $[1\bar{2}1\bar{3}]$ HA diffraction pattern

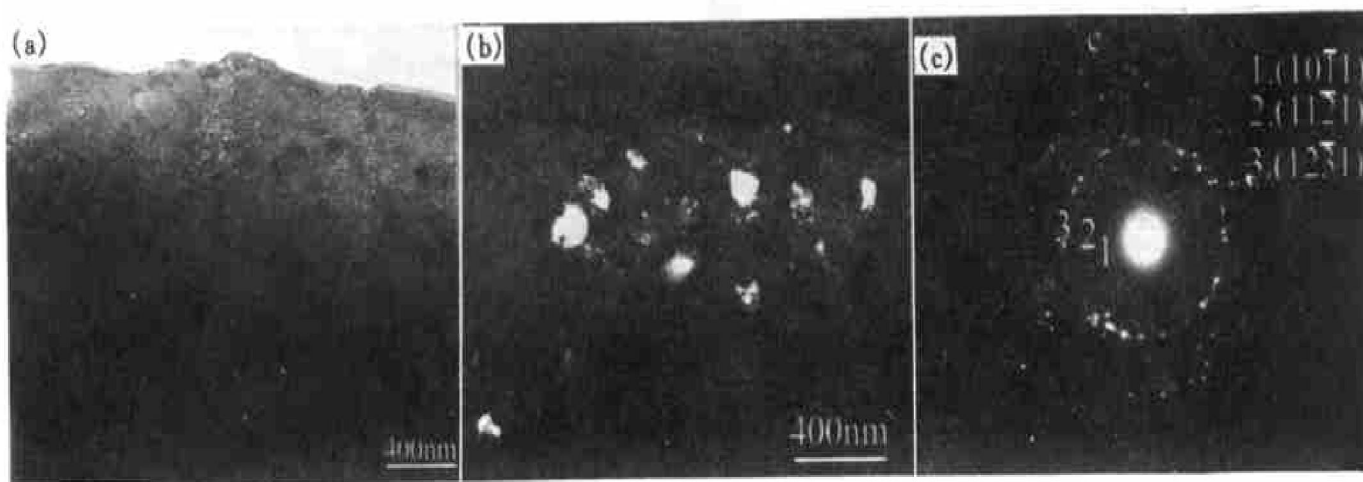


图 4 细晶 HA 的透射电镜明、暗场像和对应的电子衍射环

Fig. 4 TEM micrographs of fine-crystal HA

(a) —Bright field; (b) —Dark field; (c) —Diffraction pattern

亮带内部为六角密堆结构的基体 α -Ti(图 5(a)) 所对应的衍射见图 5(d), 经标定, 为 α -Ti 的 $[\bar{1}2\bar{1}3]$ 取向, 图 5(b) 为 HA 涂层和基体钛的透射电镜暗场像, 由图中可以清楚地看出涂层与基体的界面结合

状态。因此, 未经热处理的 HA 涂层与 Ti 基体界面明显、光滑、没有中间相存在, 说明此处 HA 涂层和基体之间没有发生化学反应, HA 与基体 Ti 之间的结合主要为机械结合。

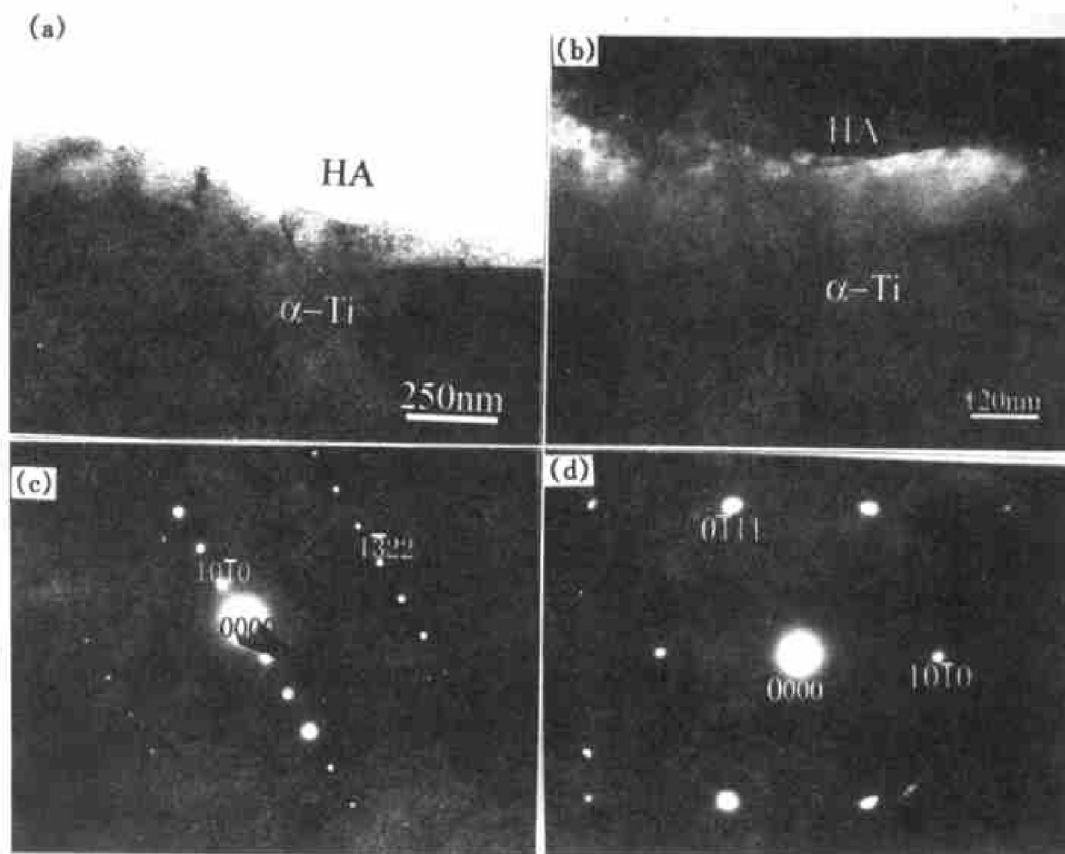


图 5 HA 涂层界面的透射电镜明、暗场像和对应的电子衍射图

Fig. 5 TEM images of interface of HA and α -Ti bright field(a), dark field(b), diffraction pattern of $[2429]$ HA (c) and diffraction pattern of $[1213]$ α -Ti (d)

3 结论

由上述讨论, 可以得出如下结论:

1) HA 涂层的显微结构疏松、内部有孔洞和裂纹, 这是由于基体和 HA 涂层的热膨胀系数不匹配而造成的。

2) 涂层中的 HA 相以非晶态和结晶态形态存在, 这与等离子喷涂工艺中的快速升温 and 瞬时冷却有关。

3) 未经热处理的 HA 涂层和基体的界面结合主要是机械结合, 界面清楚, 没有中间相, 说明 HA 和涂层之间化学反应不明显。

[REFERENCES]

[1] de Groot K. Bioceramics consisting of calcium phosphate salt [J]. *Biomaterials*, 1980, 1(1): 47- 50.
 [2] Hench L L. From concept to clinic [J]. *Bioceramics*, 1991, 74(7): 1487.
 [3] WANG Ying-jun(王迎军), LIU Kang-shi(刘康时). 生物活性颌面骨的研制与临床应用 [J]. *Journal of South*

China University of Technology(Natural Science) (华南理工大学学报(自然科学版)), 1995(5): 1- 5.

[4] LIU Kang-shi(刘康时). 磷灰石质生物陶瓷的进展 [J]. *Ceramic Guide Periodical(陶瓷导刊)*, 1993, 3: 5 - 12.
 [5] WANG Ying-jun(王迎军), NING Cheng-yun(宁成云). 金属基等离子喷涂 HA 涂层人工骨的研究 [J]. *China Ceramic(中国陶瓷)*, 1996, 32(4): 37- 40.
 [6] Park E, Condrate R A, Hoelzer D T. Interfacial characterization of plasma spray coated calcium phosphate on Ti-6Al-4V [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1998(9): 643- 649.
 [7] WANG Ying-jun(王迎军), LIU Zheng-yi(刘正义). 生物活性梯度涂层与金属基体的界面研究 [A]. 96C-MRS Materials Conferences Proceedings(中国材料研讨会) [C]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996.
 [8] WANG Ying-jun(王迎军), NING Cheng-yun(宁成云). 等离子喷涂生物活性梯度涂层的设计与研究 [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报)*, 1997, 16(4): 23- 26.
 [9] WANG Ying-jun(王迎军), NING Cheng-yun(宁成云). 热处理对生物活性梯度涂层结构与性能的影响 [J]. *China Ceramic(中国陶瓷)*, 1998, 34(3): 36-

39.

生物活性全髋关节涂层的设计与研究 [J]. China Ceramic(中国陶瓷), 1997, 33(4): 1- 5.

[10] WANG Ying-jun(王迎军), ZHAO Zi-zhong(赵子衷).

Electron microscopic study on interfacial characterization of hydroxyapatite biomaterial coating

XU Shu-hua^{1, 3}, LUO Cheng-ping¹, WANG Ying-jun²

(1. Department of Electro-Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China;

2. College of Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China;

3. Department of Applied Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China)

[Abstract] Microstructure characterization was performed on plasma-spray coated hydroxyapatite and its interface with Ti-6Al-4V using scanning and transmission electron microscopy. The amorphous hydroxyapatite, crystalline hydroxyapatite were found near the coating/substrate interface. No reaction phases were found between the coating and the substrate. This indicates that the interfacial bonding in the as-sprayed sample involves basically mechanical of HA coating to the titanium substrate surface.

[Key words] microstructure; interface; hydroxyapatite; Ti-6Al-4V

(编辑 朱忠国)