

[文章编号] 1004-0609(2002)S1-0163-05

羟基磷灰石生物活性梯度涂层材料的界面特点^①

徐淑华^{1, 2}, 罗承萍¹, 王迎军³

(1. 华南理工大学 机电工程学院, 广州 510641; 2. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510641;
3. 华南理工大学 应用物理系, 广州 510641)

[摘 要] 用透射电子显微镜对钛合金基体等离子喷涂羟基磷灰石(HA)生物活性梯度涂层的界面进行了观察与分析。结果表明: 经热处理后生物活性梯度涂层的结晶程度明显提高, 涂层中存在 HA 晶体、 β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶体以及中间相 CaTiO_3 晶体。涂层和基体的界面结合为冶金化学结合, HA 涂层和基体 Ti 间存在过渡相 ZrO_2 , 过渡相 ZrO_2 的存在有利于提高涂层和基体之间的界面结合力。

[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 [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, hydroxyapatite, 简称 HA] 材料具有优良的生物相容性和生物活性, 但是材料的脆性大、韧性差, 因而限制了该材料在临床医学上的广泛应用^[1~3]。为了提高羟基磷灰石材料的力学性能, 目前开发出一种金属基体羟基磷灰石复合材料^[4, 5]。该复合材料的设计思想是: 将薄层 HA 涂层涂于金属表面, 使生物活性陶瓷和金属基体复合, 因此材料兼具金属和陶瓷的优点, 即具有金属的强度和韧性, 表面又具有 HA 材料的生物活性。但是金属基体 HA 涂层材料存在的主要问题是: 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^[6~9]。因而如何增强金属与涂层之间的结合是人们长期以来探讨的课题。

为了提高涂层与基体的界面结合强度, 改善涂层的性能, 使材料能够满足临床应用的要求, 王迎军等^[10~12]设计了金属基体生物活性梯度涂层材料, 在金属与 HA 之间形成一个在化学成分上具有梯度变化的过渡区域。为了保证材料的生物活性, 梯度涂层的表面层为 HA, 涂层的过渡层包含 HA 在内的多种生物无毒性陶瓷粉料。对梯度材料的力学性能、微观结构的研究表明, 增加一个物理性能适当的过渡层, 有利于降低涂层与基体之间的内应力, 同时过渡层有可能与 HA 及金属基体发生反应, 使 HA 与基体之间的热膨胀系数减小, 达到增加界面结合强度的目的。采用透射电镜研究梯度涂

层材料界面的报导很少, 原因是涂层界面透射电镜样品的制备非常困难。本文中所制备的生物活性梯度涂层材料就是基于上述设计思想制得的, 并用透射电子显微镜对该材料的相组成和界面结合状态进行分析。

1 实验

实验中采用 Ti-6Al-4V 合金作为基体材料, 喷涂表面经抛光处理后, 用超声波方法反复清洗, 再经喷砂处理后备用。HA 粉料由化学沉淀法制备, $w(\text{Ca})/w(\text{P}) = 1.66$, 粉料的晶体结构稳定。合成后的 HA 粉料根据喷涂工艺的要求, 在一定温度下煅烧, 然后进行造粒处理。涂层的主要添加剂为氧化锆粉料, 用溶胶-凝胶法合成。实验将各组分粉体分别进行煅烧和造粒处理, 按设计的配方进行充分混合。用 GP-80 型等离子喷涂设备制备 HA 梯度涂层。涂层表面的成分主要为 HA, 中间层的成分主要有氧化锆及无机添加剂等。喷涂后的梯度涂层经 700 °C 大气热处理。

将喷涂后的 HA 生物活性梯度涂层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 的薄片, 经砂纸磨薄后, 用离子减薄器进行减薄, 制成透射电镜的观察样品。用 JEM-100CX II 型透射电子显微镜对梯度

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59932050); 国家自然科学基金资助项目(59872010); 广东省自然科学基金基金资助项目(980551) [收稿日期] 2001-06-27; [修订日期] 2001-11-11 [作者简介] 徐淑华(1968-), 女, 讲师, 博士研究生。

涂层界面进行观察与分析。

2 结果与讨论

2.1 生物梯度涂层的相组成

材料的相组成直接影响着材料的宏观性能。作者已有的工作^[13]报导了未经热处理的等离子喷涂 HA 涂层的结晶程度较低,涂层中存在大量的微晶 HA,原因是等离子喷涂工艺中的高温等离子焰的作用使晶态 HA 受热熔融,由于快速冷却,熔融的 HA 来不及结晶长大。经 700 °C 热处理后,材料的结晶程度明显提高,图 1(a)所示是热处理后涂层中 HA 的透射电镜形貌像。HA 晶体为六方晶系, $a_0 = 9.40 \sim 9.45 \text{ \AA}$, $c_0 = 6.86 \sim 6.89 \text{ \AA}$ 。由图 1(a)可知, HA 颗粒结晶完整,大小为 0.5 μm 。图 1(b)所示是其对应的电子衍射图,为 $[0001]_{\text{HA}}$ 取向的 HA。研究认为:经热处理后的涂层随着 HA 结晶程度的提高,

抗体液溶解能力及在生理环境中的稳定性会大大提高。

经等离子喷涂后的涂层中, HA 晶体发生分解。图 2(a)所示是 HA 的分解产物 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的透射电镜形貌像, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 为六方晶系, $a_0 = 5.248 \text{ \AA}$, $c_0 = 18.691 \text{ \AA}$ 。图 2(a)中 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 颗粒大小为 0.4~0.5 μm ,图 2(b)所示是 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶体对应的电子衍射图,电子束方向平行于 $[10\bar{1}0]$ 。对于六角晶系, (0001) 衍射斑点满足消光条件, (0001) 应为消光点,而在此处 (0001) 衍射斑点的出现是二次衍射的结果。 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 为生物降解材料,它的出现使材料的生物活性有所降低。

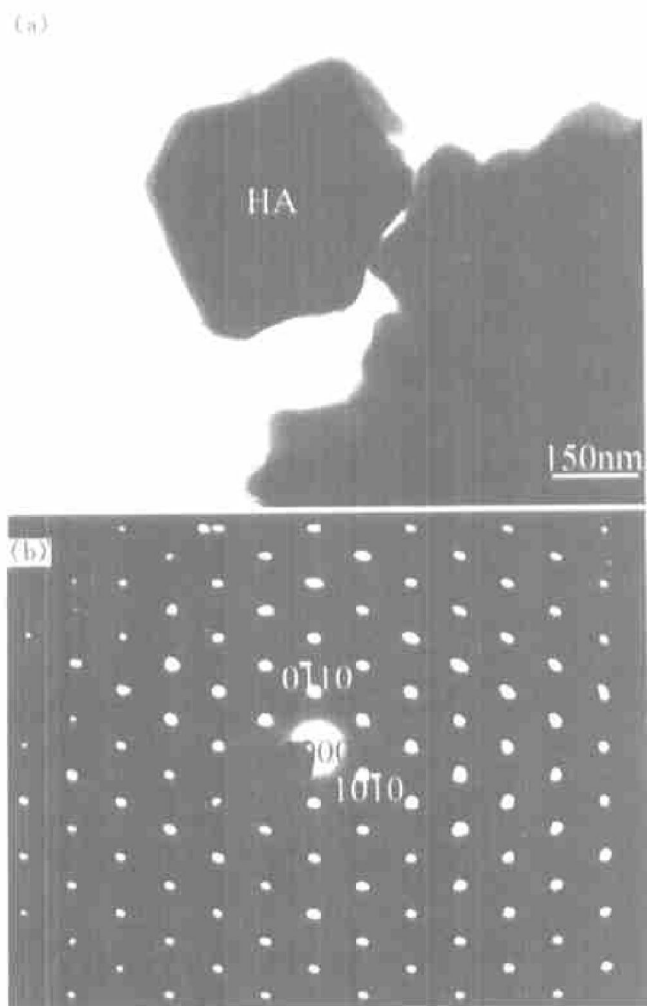


图 1 HA 晶体的透射电镜形貌像(a)和对应的电子衍射图($B = [0001]_{\text{HA}}$)(b)

Fig. 1 TEM micrograph of crystalline HA (a) and its diffraction pattern ($B = [0001]_{\text{HA}}$)(b)

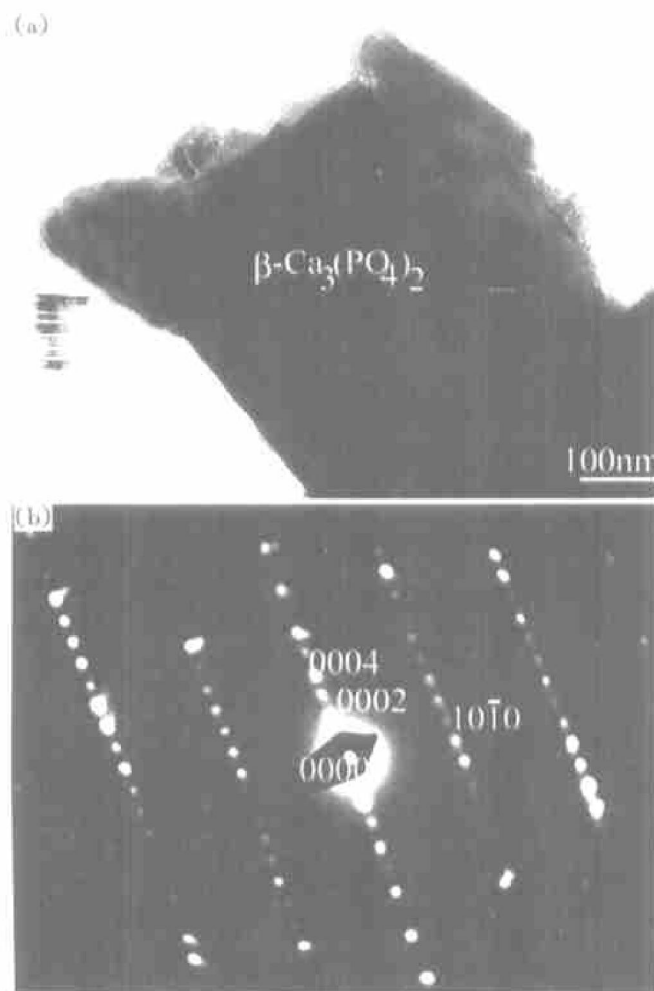


图 2 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶体的透射电镜形貌像(a)和对应的电子衍射图($B = [10\bar{1}0]_{\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2}$)(b)

Fig. 2 TEM micrographs of $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (a) and its diffraction pattern ($B = [10\bar{1}0]_{\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2}$)(b)

经热处理后的 HA 梯度涂层中, HA 涂层与基体之间发生了化学反应。图 3(a)所示是 CaTiO_3 晶体的透射电镜形貌像。 CaTiO_3 晶体为立方结构,点阵常数为 $a_0 = 7.645 \text{ \AA}$ 。图 3(b)所示是 CaTiO_3 晶

体对应的电子衍射图, 电子束取向为 $[110]_{\text{CaTiO}_3}$ 。 CaTiO_3 晶体的出现说明 HA 涂层和基体 Ti 之间相互扩散、相互反应, 这种反应有利于提高涂层与基体之间的界面结合强度。

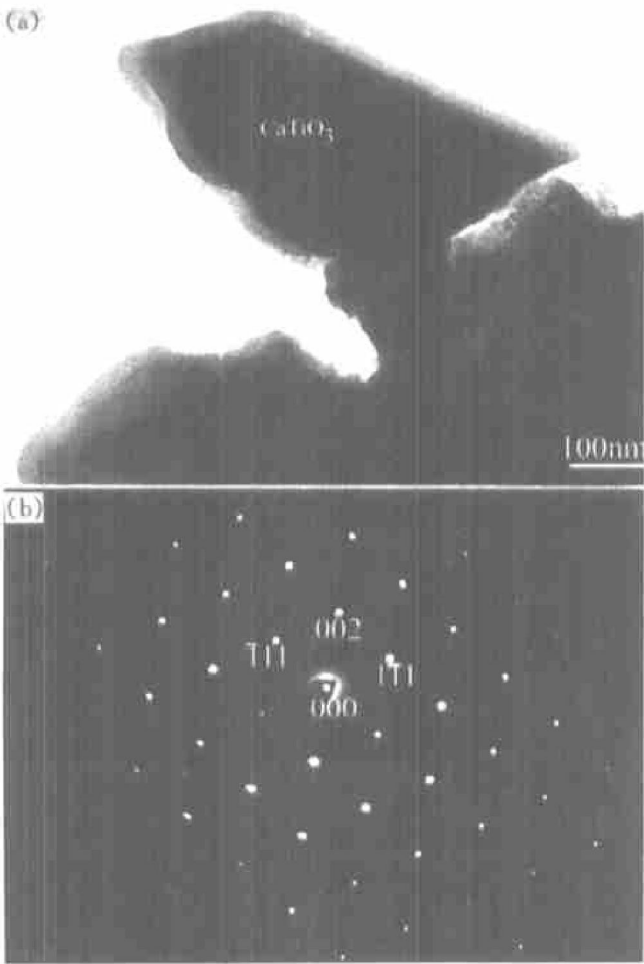


图 3 CaTiO_3 晶体的透射电镜形貌像(a)和对应的电子衍射图($B=[110]_{\text{CaTiO}_3}$)(b)

Fig. 3 TEM micrograph of CaTiO_3 (a) and its diffraction pattern($B=[110]_{\text{CaTiO}_3}$)(b)

此外, 在样品制备过程中, 涂层的中间层加入了一定量的 ZrO_2 , 图 4(a) 和(b) 所示分别是立方 ZrO_2 的透射电镜明场和暗场形貌像。 ZrO_2 具有优良的力学性能和化学稳定性, ZrO_2 的存在对于提高涂层的综合力学性能是有利的。

2.2 HA 生物梯度涂层与金属基体的界面

涂层和基体界面的结合状态直接关系到材料的使用性能。一般认为, 金属与陶瓷界面的结合有 3 种类型: 1) 机械结合 界面结合靠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

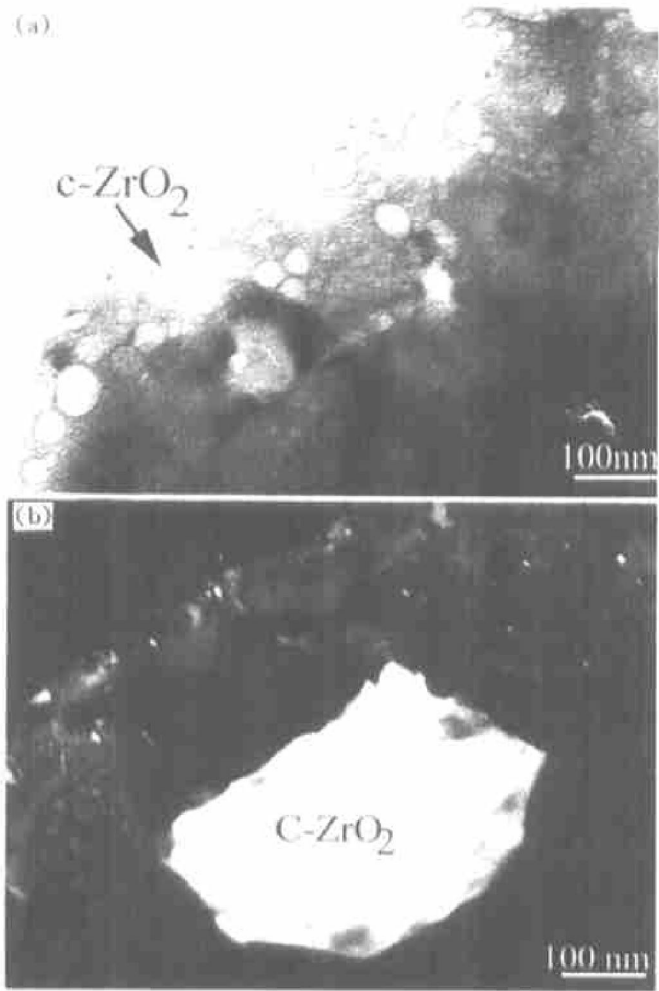


图 4 立方 ZrO_2 晶体的透射电镜形貌像
Fig. 4 TEM micrographs of cubic ZrO_2
(a) —Bright field; (b) —Dark field

与基材表面接触紧密, 其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形成; 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, 希望涂层与基体界面处发生反应, 形成冶金化学结合。

对于纯的金属基体涂层材料, 涂层与基体之间界面主要为机械结合^[6], 涂层与基体没有发生化学反应, 界面处没有过渡相, 界面间的结合力较弱; 而梯度涂层由于金属与基体之间加入了中间相, 金属与涂层之间的结合状态较牢固。

图 5(a) 所示是 HA 涂层和中间层 ZrO_2 界面的透射电镜形貌相, 界面外侧为 HA 相, 界面内侧为立方 ZrO_2 相, 立方 ZrO_2 是材料制备过程中加入的。立方 ZrO_2 对应的电子衍射见图 5(b), 电子束

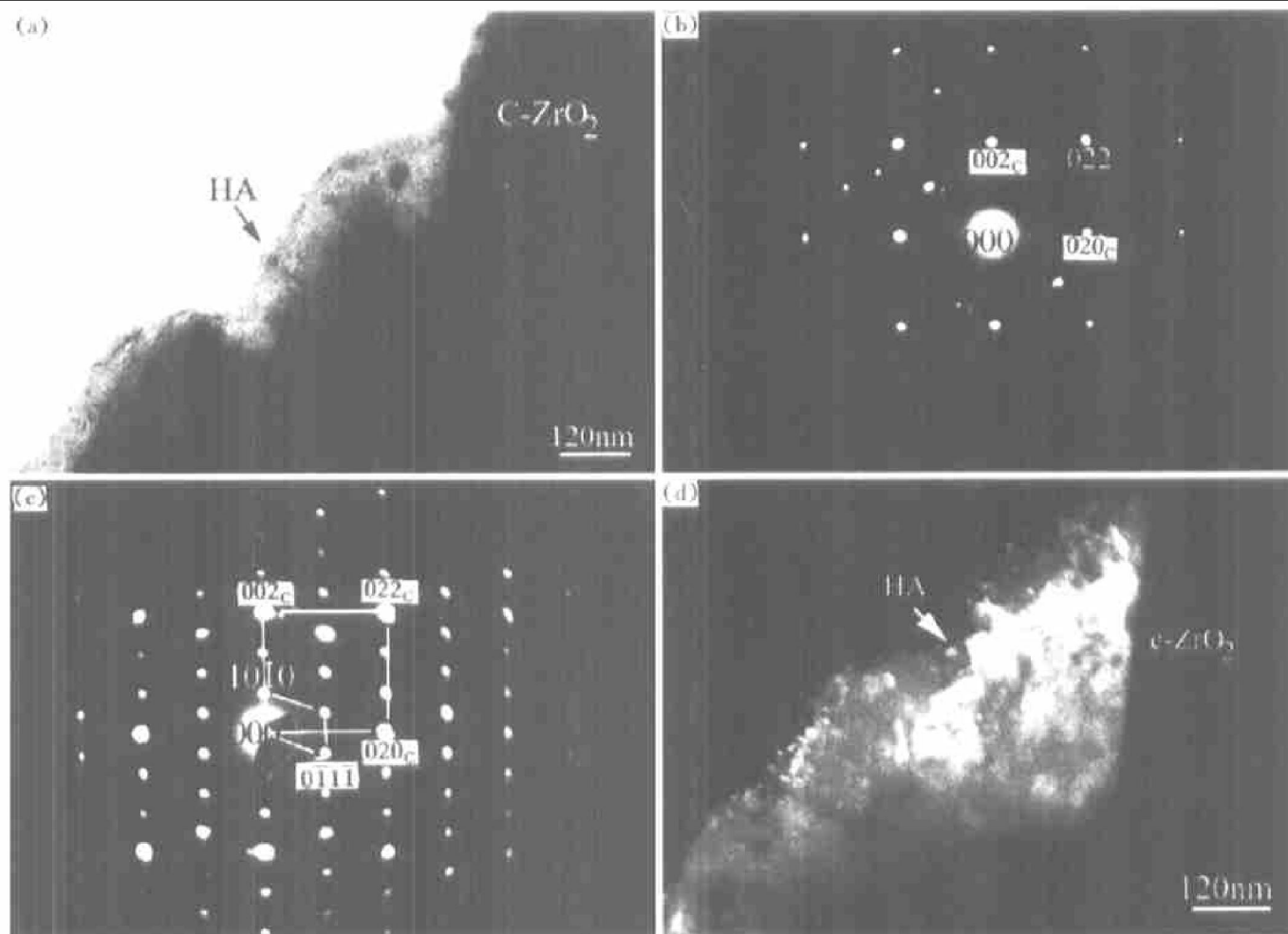


图 5 HA 涂层和立方 ZrO_2 界面的透射电镜照片

Fig. 5 TEM micrographs of interface between HA and cubic ZrO_2

(a) —Morphology; (b) —Diffraction pattern of ZrO_2 ($b \parallel [001]_{\text{ZrO}_2}$)

(c) —Diffraction pattern of HA and ZrO_2 ; (d) —Dark field image of HA

方向为立方 ZrO_2 的 $[001]$ 取向。图 5(c) 所示是界面处 HA 和立方 ZrO_2 的复合电子衍射图。图 5(d) 所示是 HA 的透射电镜暗场像。由图 5(c) 的电子衍射图可知 HA 的 $(1\bar{2}12)$ 和 $(10\bar{1}0)$ 分别与立方 ZrO_2 的 (020) 和 (200) 平行。由图 5(c) 可推导出 HA 和 $c\text{-ZrO}_2$ 的取向关系为 $(10\bar{1}0)_{\text{HA}} \parallel (001)_{c\text{-ZrO}_2}$, $[\bar{1}2\bar{1}3]_{\text{HA}} \parallel [100]_{c\text{-ZrO}_2}$ 。

由此可认为, 在 HA 与基体 Ti 之间存在着过渡层 ZrO_2 , 过渡层 ZrO_2 的存在使涂层与基体之间热膨胀系数的差值有一缓慢变化的区间, 有利于降低涂层与基体间的内应力, 增强界面的结合强度。

3 结论

1) 等离子喷涂 HA 生物梯度涂层经热处理后, 结晶程度明显提高。在涂层界面处, HA 以结晶态

形式存在, HA 颗粒较未处理前的颗粒明显长大。

2) 界面处 HA 晶体发生分解, 生成 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 相, 同时观察到了立方结构的 CaTiO_3 相。 CaTiO_3 相的出现, 说明基体 Ti 与涂层 HA 发生了化学反应。

3) 在梯度涂层样品中, 与 HA 直接结合的是立方 ZrO_2 相, 观察到了 HA 与立方 ZrO_2 的取向关系为 $(10\bar{1}0)_{\text{HA}} \parallel (001)_{c\text{-ZrO}_2}$, $[\bar{1}2\bar{1}3]_{\text{HA}} \parallel [100]_{c\text{-ZrO}_2}$ 。界面处立方 ZrO_2 的存在可以大大提高 HA 涂层与基体 Ti 间的结合力。

[REFERENCES]

- [1] De With C, Van Dijk J A, Hattu H N, et al. Preparation, microstructure and mechanical properties of dense polycrystalline hydroxyapatite [J]. J Mater Sci, 1981, 16: 1592– 1598.
- [2] Akao M, Aoki H, Kato K. Mechanical properties of sin-

- tered hydroxyapatite for prosthetic applications [J]. *J Mater Sci*, 1981, 16: 809–812.
- [3] Ogiso M, Nakabayashi N, Matsumoto T, et al. Adhesive improvement of the mechanical properties of a dense HA-cemented Ti dental implant [J]. *J Biomed Mater Res*, 1996, 30: 109–116.
- [4] 王迎军, 宁成云. 金属基等离子喷涂 HA 涂层人工骨的研究 [J]. *中国陶瓷*, 1996, 32(4): 37–40.
WANG Ying-jun, NING Cheng-yun. Study on artificial bone of plasma-sprayed hydroxyapatite coating on metal [J]. *China Ceramic*, 1996, 32(4): 37–40.
- [5] 刘康时. 磷灰石质生物陶瓷的进展 [J]. *陶瓷导刊*, 1993, 3: 5–12.
LIU Kang-shi. Advancement of hydroxyapatite bioceramic [J]. *Ceramic Guide Periodical*, 1993, 3: 5–12.
- [6] Reis R L, Monteiro F J. Crystallinity and structural changes in HA plasma-sprayed coatings induced by cyclic loading in physiological media [J]. *J Mater Sci Mater Med*, 1996, 7: 407–411.
- [7] Gross K A, Gross V, Berndt C C. Thermal analysis of amorphous phases in hydroxyapatite coatings [J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(1): 106–112.
- [8] Liu D M, Chou H M, Wu J D. Plasma-sprayed hydroxyapatite coating: Effect of different calcium phosphate ceramics [J]. *J Mater Sci Mater Med*, 1994, 5: 147–153.
- [9] Groot K, Geesink R, Klein C P, Serekian, P. Plasma sprayed coatings of hydroxyapatite [J]. *J Biomed Mater Res*, 1987, 21(12): 1375–1381.
- [10] 王迎军, 陈楷, 宁成云, 等. 生物活性梯度涂层全髋关节的研究初探 [J]. *现代技术陶瓷*, 1996, 17(4): 574–578.
WANG Ying-jun, CHEN Kai, NING Cheng-yun, et al. The study and design on plasma sprayed bioactive gradient coating [J]. *Advanced Ceramics*, 1996, 17(4): 574–578.
- [11] 王迎军, 赵子衷, 宁成云, 等. 生物活性全髋关节涂层的设计与研究 [J]. *中国陶瓷*, 1997, 33(4): 1–5.
WANG Ying-jun, ZHAO Zi-zhong, NING Cheng-yun, et al. The study and design of interface for the coatings of bioactive HIP joint [J]. *China Ceramic*, 1997, 33(4): 1–5.
- [12] 王迎军, 宁成云, 赵子衷, 等. 等离子喷涂生物活性梯度涂层的设计与研究 [J]. *硅酸盐通报*, 1997, 16(4): 23–26.
WANG Ying-jun, NING Cheng-yun, ZHAO Zi-zhong, et al. Study and design on plasma sprayed bioactive gradient coating [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 1997, 16(4): 23–26.
- [13] 徐淑华, 罗承萍, 王迎军. 羟基磷灰石生物涂层材料层界的电镜观察与分析 [J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(2): 190–194.
XU Shu-hua, LUO Cheng-ping, WANG Ying-jun. Electron Microscopic study on interfacial characterization of hydroxyapatite biomaterial coating [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(2): 190–194.

Interfacial characterization of hydroxyapatite bioactive gradient coating

XU Shu-hua^{1, 2}, LUO Cheng-ping¹, WANG Ying-jun³

(1. School of Electro-mechanical Engineering, South China University of Technology,
Guangzhou 510641, China;

2. School of Materials of Science and Engineering, South China University of Technology,
Guangzhou 510641, China;

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

[Abstract] The interface between plasma spray hydroxyapatite(HA) bioactive gradient coating and Ti-6Al-4V matrix was studied using transmission electron microscopy. Phases such as crystalline hydroxyapatite, crystalline β -Ca₃(PO₄)₂ and ZrO₂ were identified. Metallurgy-chemical bonding was formed between coating and matrix and transitional phase CaTiO₃ was observed. The existence of ZrO₂ can improve the bonding force between coating and matrix.

[Key words] hydroxyapatite(HA); plasma spray; coating; interface

(编辑 杨兵)