

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0675 - 05

原位合成 HA 过程中 Y_2O_3 的作用机理^①

高家诚, 王 勇

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要: 利用 DTA 和 XRD 分析技术对 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ - $CaCO_3$ 和 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ - $CaCO_3$ - Y_2O_3 2 种体系在加热过程中的相变机理进行了对比实验和研究。结果表明: Y_2O_3 对 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ - $CaCO_3$ 混合体系在 800 ℃ 以下的物理化学变化过程不产生影响; 但在 900 ℃ 以上时, 稀土对 HA 生物陶瓷的原位烧结合成具有催化作用, 使反应合成的开始温度降低了 134 ℃ 左右, 且增加了 β -TCP 和 HA 的高温稳定性, 使 β -TCP 向 α -TCP 发生晶型转变的温度提高约 47 ℃, 使 HA 的分解温度提高约 38 ℃。这有利于生成更多的 HA。

关键词: 原位合成; HA; 生物陶瓷; Y_2O_3

中图分类号: R 318.08

文献标识码: A

在自然界中, 磷酸盐岩石中的磷灰石常富含稀土, 沉积磷酸盐富含稀土钇。海洋浮游生物碳酸钙介壳、大陆架沉积物中的贝壳、遗骸和大洋热带水域的珊瑚礁体及动物的骨骼中也含有稀土元素, 尤其是生物磷酸盐化石中稀土元素含量甚高。就一块骨骼而言, 其表层的稀土元素含量相对较高^[1]。并且, 稀土元素作为药物等在生物医学领域已经得到较多的应用^[2]。显然, 微量稀土对生物机体组织不仅是无害的, 而且可能是有利的。

表面涂覆羟基磷灰石(HA)等生物陶瓷涂层的钛合金硬组织植入材料, 既有优良的力学性能, 又有良好的生物相容性, 得到有关学者的广泛关注。等离子喷涂法是迄今在生物陶瓷涂层的制备中应用最为成熟的方法, 但是研究表明^[3, 4], 等离子喷涂也存在一些不足: 如涂层与基体界面是机械咬合, 结合强度不高; 涂层为层状结构, 在使用过程中容易剥落; HA 在高温涂覆过程中会发生分解, 并产生非晶相等。这些都直接影响了其生物相容性与力学相容性。为此, 作者利用激光处理技术在钛合金表面进行了稀土生物陶瓷涂层的原位合成与熔覆, 发现 Y_2O_3 对生物陶瓷涂层的组织和性能均有一定的有益影响, 如有助于 HA 的生成、界面组织性能改善, 且不影响其生物相容性和生物活性等^[5, 6]。钇净化陶瓷相/金属相界面和陶瓷相/陶瓷相界面, 提高界面结合强度和涂层硬度等作用已经为刘宁等^[7]的研究所证实, 但 Y_2O_3 在 HA 生物陶瓷的反应合成过程中的作用机理尚未见研究报道。

热分析技术是研究相变机理的有效手段之一, 并已经在生物陶瓷等研究领域得到了较多应用^[8~12]。为了查明稀土 Y_2O_3 对 HA 高温合成反应的作用, 作者利用热分析技术对 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ - $CaCO_3$ 和 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ - $CaCO_3$ - Y_2O_3 2 种体系在加热过程中的相变机理进行了对比实验和研究。

1 实验

实验所用原料粉末为分析纯的 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $CaCO_3$, Y_2O_3 , 粒径均小于 44 μm 。其配方为(质量分数): 1 号试样 80% $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ + 20% $CaCO_3$, 外加 1% Y_2O_3 ; 2 号试样 80% $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ + 20% $CaCO_3$ 。人工称量研混均匀。热分析试样为粉末态, 热处理试样是将混合粉末模压成 d 20 mm $\times$ 3 mm 的圆片。

用 NETZSCH STA 449 型热分析仪测定 2 种混合粉末的 TG 和 DSC 曲线。实验采用 Al_2O_3 坩埚, 试样质量为 12.600 mg, 升温速度为 20 K/min, 最高加热温度为 1 773 K, 使用氩气保护。TG 曲线反映了在整个加热过程中试样质量的变化; 而 DSC 曲线上的每 1 个峰或谷均对应着 1 个或几个同时发生的相变过程。为了查明这些相变机理, 在各峰或谷底所对应的温度下对试样片进行加热和保温后, 快速水淬至室温, 然后进行 X 射线衍射分析。物相分析在日本理学 D/max - 2000 全自动 X 射线衍射仪上进行。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59571045)

收稿日期: 2002 - 07 - 08; 修订日期: 2002 - 10 - 14

作者简介: 高家诚(1947 -), 男, 教授, 博士生导师。

通讯联系人: 高家诚, 教授; 电话: 023 - 65103122; E-mail: Gaojch@cqu.edu.cn

采用铜靶, 石墨单色器, 波长 $1.540\ 56 \times 10^{-4}\ \mu\text{m}$, 电压 40 kV, 电流 20 mA, 扫描速度 4.0 mm/min。

2 结果及讨论

2.1 热分析实验

2种试样进行热分析实验的 TG 和 DSC 曲线见

图 1 和图 2。对比可以看出, 二者 TG 曲线的变化大致相同, 在整个加热过程中一直呈现质量减小趋势, 总变化量 1 号为 -25.07%, 2 号为 -25.92%, 分别在 199, 465 和 793 °C 左右出现突变, 并且均在 793 °C 附近产生最大的质量变化。这种变化规律与文献[13]的实验结果相同。

2 种试样的 DSC 曲线在 800 °C 以下基本相同, 分别在 3 个出现明显质量变化的温度下出现吸热

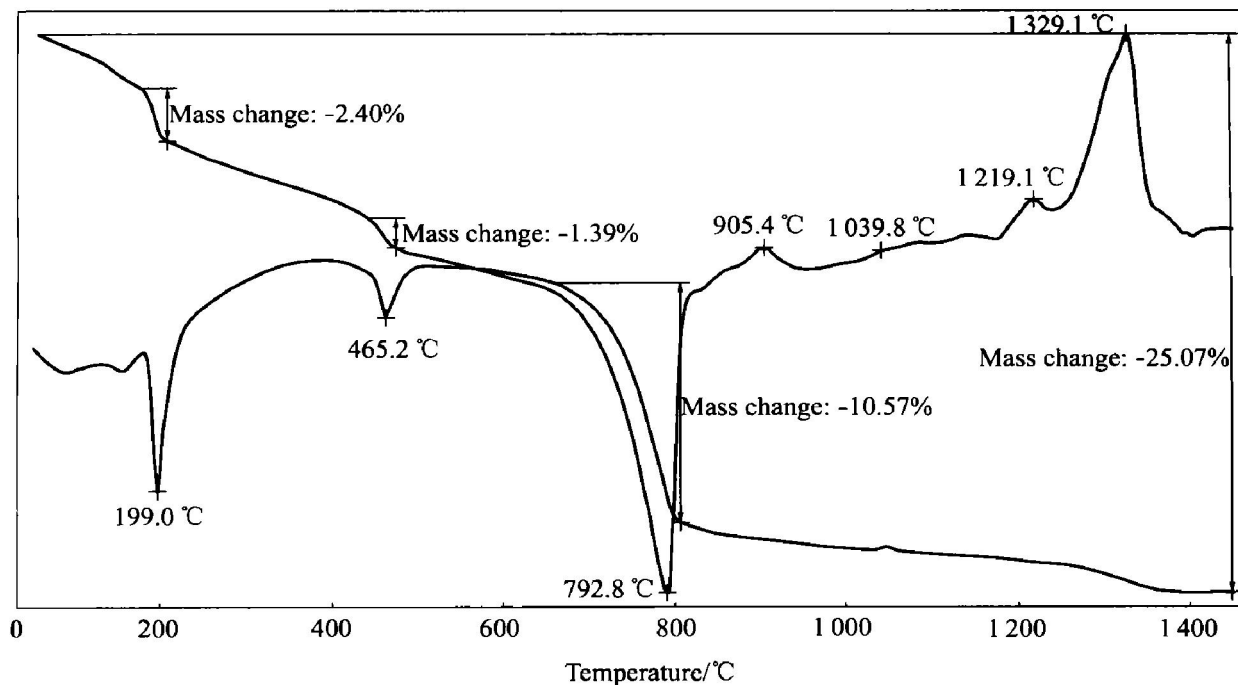


图 1 1 号试样的 TG 和 DSC 谱线

Fig. 1 TG and DSC curves of sample No. 1

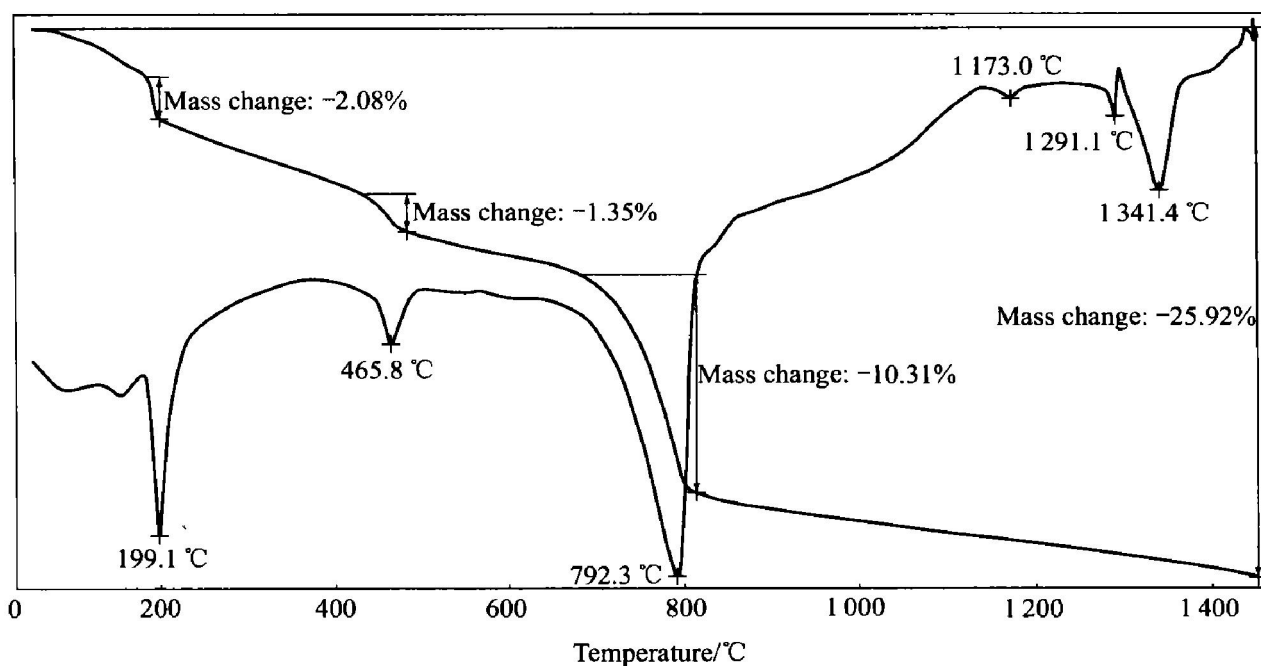
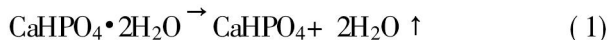


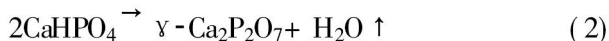
图 2 2 号试样的 TG 和 DSC 谱线

Fig. 2 TG and DSC curves of sample No. 2

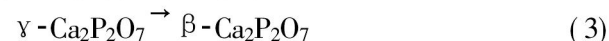
峰。在 199 °C 处的吸热峰是由 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 脱水所致,相应地,在 TG 曲线上出现明显的质量变化:



465 °C 处的吸热峰是由于 $CaHPO_4$ 发生化学反应生成焦磷酸钙的结果,因有 H_2O 汽化逸出,所以 TG 曲线上再次出现明显的质量变化:



793 °C 处的吸热峰是由于发生 $\gamma-Ca_2P_2O_7$ 的晶型转变、 $CaCO_3$ 的分解及 $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ (β -TCP) 的生成所引起, $CaCO_3$ 分解产生了气体 CO_2 , 因而在 TG 曲线上出现明显质量变化:



即加热温度低于 800 °C 时, Y_2O_3 对这一阶段的物理化学变化过程没有产生显著的影响。

但 800 °C 以上则显示出明显的差别: 1 号试样分别在 905.4, 1 039.8, 1 219.1 和 1 329.1 °C 处出现放热峰, 而 2 号试样分别在 1 172.5, 1 291.6 和 1 341.4 °C 处出现吸热峰。可见 Y_2O_3 的加入确实改变了 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ - $CaCO_3$ 混合物体在高温段的化学变化过程。

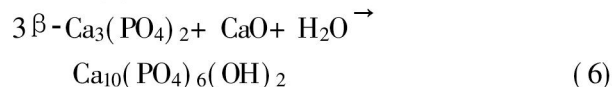
2.2 反应烧结实验

文献[13]详细介绍了该混合物在 800 °C 以下的化学反应机理, 而 800~900 °C 之间无化学反应的热效应出现, 因此本研究只针对 900 °C 以上的反应过程进行实验研究。为此, 将 2 种试样在上述温度下进行烧结, 然后分别测试其物相组成, 分析结果见表 1。

由以上分析可见, 经 800 °C 以下反应烧结后, 2 种试样的物相组成均主要是 $\gamma-Ca_2P_2O_7$, CaO 和 $\beta-Ca_3(PO_4)_2$, 2 号试样于 906 °C 烧结后的物相组成

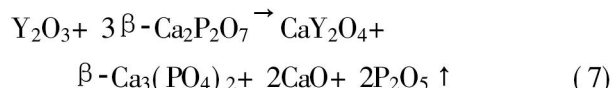
也证明了这一点。当温度高于 900 °C 时, Y_2O_3 影响了试样的反应机理, 所以 2 种试样的 DSC 曲线产生明显差别。从表 1 可知:

1) 在 905.4 °C 处, 1 号试样的 DSC 曲线上出现放热峰, 相应地 906 °C 烧结后有 HA 生成, 其 XRD 图谱见图 3(a)。可知发生了 HA 的合成反应^[13]:



在这一温度下, 2 号试样没有发生变化, 同时, Y_2O_3 也并未直接参与反应, 故没有含稀土的新相出现, 其 XRD 图谱见图 3(b)。由此不难推测, Y_2O_3 改变了反应(6)的热力学条件, 对 HA 的合成产生了催化作用。同时, Y_2O_3 的加入使 HA 的合成反应的热效应由吸热变为放热, 有利于节约能源, 因此具有潜在的经济价值, 其作用机理值得进一步深入系统地研究。

2) 1 号试样在 1 039.8 °C 处产生放热峰, 物相组成发生变化, Y_2O_3 消失, 产生了新相 CaY_2O_4 , 而且又出现了 CaO ; 从 XRD 图谱可知, HA 有增加的趋势, 而 $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ 的量无明显变化。故可推知 1 040 °C 烧结时发生了如下反应:



反应生成的 $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ 和 CaO 又可参与 HA 的生成反应(6)。

2 号试样经该温度烧结后物相组成发生改变, 产生了 HA, 说明发生了反应(6)。但是由于热分析实验过程中, 加热速度较快, 影响了合成 HA 反应的动力学条件, 使该反应向高温推移, 所以 DSC 曲线在此处无峰值出现。对比 1 号试样在 906 °C 的变化不难发现, Y_2O_3 使 HA 的合成反应降低了大约 134 °C。

表 1 不同温度烧结后试样的物相组成

Table 1 Phase compositions of samples sintered at different temperatures

Sample No.	t/ °C	Phase
1	906	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$, $\beta-Ca_2P_2O_7$, Y_2O_3 , $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
2	906	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$, $\beta-Ca_2P_2O_7$, CaO
1	1 040	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$, $\beta-Ca_2P_2O_7$, CaO , CaY_2O_4 , $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
2	1 040	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$, $\beta-Ca_2P_2O_7$, CaO , $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
1	1 173	$\beta-Ca_3(PO_4)_2$, $\alpha-Ca_2P_2O_7$, CaO , CaY_2O_4 , $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
2	1 173	$\alpha-Ca_3(PO_4)_2$, $\alpha-Ca_2P_2O_7$, CaO , $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
1	1 220	$\alpha-Ca_3(PO_4)_2$, $\alpha-Ca_2P_2O_7$, CaO , CaY_2O_4 , CaY_4O_7 , $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
2	1 220	$\alpha-Ca_3(PO_4)_2$, $\alpha-Ca_2P_2O_7$, CaO , $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
1	1 292	$\alpha-Ca_3(PO_4)_2$, $\alpha-Ca_2P_2O_7$, CaO , CaY_2O_4 , CaY_4O_7 , $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
2	1 292	$\alpha-Ca_3(PO_4)_2$, $\alpha-Ca_2P_2O_7$, CaO , $Ca_4P_2O_9$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
1	1 330	$\alpha-Ca_3(PO_4)_2$, $\alpha-Ca_2P_2O_7$, CaY_2O_4 , CaY_4O_7 , $Ca_4P_2O_9$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
2	1 342	$\alpha-Ca_3(PO_4)_2$, $\alpha-Ca_2P_2O_7$, $Ca_4P_2O_9$, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

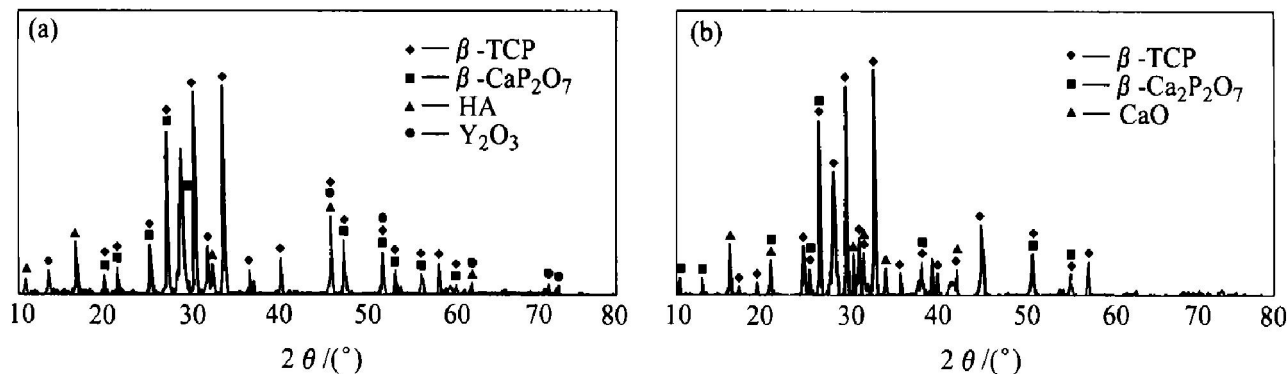


图 3 试样经 906 °C 烧结后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples after sintering at 906 °C
(a) —Sample No. 1; (b) —Sample No. 2

3) 1 号试样经 1 173 °C 烧结后, 其焦磷酸钙发生了晶型转变。同样, 由于加热速度较快, 其 DSC 曲线在此处并无峰值出现。而 2 号试样中的焦磷酸钙和磷酸三钙同时发生了晶型转变:



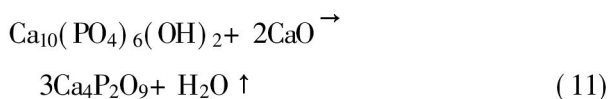
对比分析 2 种试样的相变过程可知, Y_2O_3 可以改变磷酸三钙晶型转变的热力学条件, 增加了 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的高温稳定性, 同时对焦磷酸钙的晶型转变的动力学过程产生了影响, 在相同加热速度下使其转变温度升高或在相同温度下使其转变速度减缓。

4) 1 220 °C 烧结后, 1 号试样中出现 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 CaY_4O_7 , 而 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 消失, 相应的 DSC 曲线上有放热峰。表明磷酸三钙的晶型转变比未加稀土时提高了约 47 °C, 并可能发生了以下反应:



2 号试样在此温度下无相变发生, 因此 DSC 曲线上无峰值出现。

5) 1 号试样在 1 292 °C 下无相变发生, 因此 DSC 曲线上无峰值出现。2 号试样此时生成了 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, 这是 HA 发生分解的结果^[13]:



6) 经 1 330 °C 烧结, 1 号试样中也形成了 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, 同时 CaO 消失, 说明 Y_2O_3 的加入将 HA 的分解反应(11)温度提高了 38 °C 左右。

综上所述, Y_2O_3 对 HA 的生成具有催化作用, 可使其在更大的温度范围内形成, 为 HA 的合成反应提供了更为充分的时间, 进而使其动力学条件亦

更容易得到满足, 所以添加 Y_2O_3 必然有利于 HA 的合成。同时, 钇还增强了 HA 和 $\beta\text{-TCP}$ 等生物陶瓷相的稳定性, 可以抑制其分解和晶型转变, 有利于将这些物相保持到室温。另外, 在有稀土元素钇所参与的反应(7)和(10)中还能生成 $\beta\text{-TCP}$ 和 CaO, 为 HA 的合成提供更好的物质条件, 而且 $\beta\text{-TCP}$ 本身也是生物相容性良好并广泛使用的生物陶瓷材料。所以, 在本研究选用的原料中添加少量 Y_2O_3 有助于涂层中形成 HA 及 $\beta\text{-TCP}$ 等生物陶瓷相, 并能阻碍其分解, 将其保留下来, 从而提高涂层的生物相容性。

3 结论

1) 本实验条件下, Y_2O_3 对 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3$ 混合体系在 800 °C 以下的物理化学变化过程不产生影响。

2) 本实验条件下, 在 906 °C 时, 含 Y_2O_3 的试样中已经有 HA 生成, 而不含 Y_2O_3 的试样在 1 040 °C 时才能生成 HA。说明稀土改变了合成 HA 的热力学条件, 对其烧结合成具有催化作用, 使反应合成的开始温度降低了 134 °C 左右。

3) 稀土元素钇能增加 $\beta\text{-TCP}$ 和 HA 的高温稳定性, 使 $\beta\text{-TCP}$ 向 $\alpha\text{-TCP}$ 发生晶型转变的温度提高约 47 °C, 使 HA 的分解温度提高约 38 °C。这有利于生成更多的 HA。

REFERENCES

- [1] 程德潜, 陈 刚. 实用稀土元素地球化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 171 - 172.
CHEN De-qian, CHEN Gang. Practical Earth Chemistry for

- Rare Earth Elements [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990. 171 - 172.
- [2] 程上穆, 邓胜昌, 孟庆江. 稀土在医学领域中应用研究现状[J]. 稀土, 1999, 20(5): 59 - 61.
CHENG Shang-mu, DENG Sheng-chang, MENG Qing-jiang. Current status of study on application of rare earth in medicine [J]. Chinese Rare Earths, 1999, 20(5): 59 - 61.
- [3] JI Hua-xia, Ponton C B, Marquis P M. Microstructural characterization of hydroxyapatite coating on titanium[J]. J Mater Sci Mater Med, 1992, 3(2): 283 - 287.
- [4] 王迎军, 宁成云, 赵子衷, 等. 生物活性梯度涂层在等离子喷涂过程中的物化反应[J]. 中国陶瓷, 1998, 34(2): 1 - 4.
WANG Ying-jun, NING Cheng-yun, ZHAO Zi-zhong, et al. Changes in physical chemistry of bioactive gradient coatings in the process of plasma spraying[J]. Chinese Ceramics, 1998, 34(2): 1 - 4.
- [5] GAO Jia-cheng, ZHANG Ya-ping, WEN Jing, et al. Laser surface coating of RE bioceramic layer on TC4[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(4): 477 - 480.
- [6] 张亚平, 高家诚, 文 静. 钛合金表面激光熔凝一步制备复合生物陶瓷涂层[J]. 材料研究学报, 1998, 12(4): 423 - 426.
ZHANG Ya-ping, GAO Jia-cheng, WEN Jing. Preparation of composing bioceramic layer on titanium alloy by laser surface cladding[J]. Chinese Journal of Materials Research, 1998, 12(4): 423 - 426.
- [7] 刘 宁, 胡镇华, 崔 昆, 等. 钇对金属陶瓷力学性能和组织的影响[J]. 中国稀土学报, 1997, 15(1): 80 - 82.
LIU Ning, HU Zhen-hua, CUI Kun, et al. Effect of Y on the mechanical properties and microstructure of cement[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1997, 15(1): 80 - 82.
- [8] WENG Wen-jian, Baptista J L. Sol-gel derived porous hydroxyapatite coatings[J]. J Mater Sci Mater Med, 1998, 9(3): 159 - 163.
- [9] Hwang K, Song J, Kang M, et al. Sol-gel derived hydroxyapatite films on alumina substrates[J]. Surf & Coat Tech, 2000, 123(2): 252 - 255.
- [10] Boudeville P, Serraj S, Leloup J M. Physical properties and self setting mechanism of calcium phosphate cements from calcium bis dihydrogenophosphate monohydrate and calcium oxide[J]. J Mater Sci Mater Med, 1999, 10(2): 99 - 109.
- [11] Chai C S, Nissan B. Bioactive nanocrystalline sol-gel hydroxyapatite coatings[J]. J Mater Sci Mater Med, 1999, 10(8): 465 - 469.
- [12] 张来启, 孙祖庆, 张 跃, 等. $MoSi_2-SiC$ 复合材料原位合成热力学和动力学分析[J]. 金属学报, 1998, 34(11): 1205 - 1209.
ZHANG Lai-qi, SUN Zu-qing, ZHANG Yue, et al. Thermodynamic and kinetic analysis of in situ synthesis of $MoSi_2-SiC$ composite[J]. Acta Metallurgy Sinica, 1998, 34(11): 1205 - 1209.
- [13] 李世普, 陈小明. 生物陶瓷[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1989. 62 - 78.
LI Shi-pu, CHEN Xiao-ming. Bioceramic[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1989. 62 - 78.

Effect of Y_2O_3 on in situ synthesis of HA

GAO Jia-cheng, WANG Yong

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: On the basis of DTA and XRD measurements, the phases' transformations involved in the processing of reactively in situ synthesis of HA were systematically analyzed. The results show that the addition of Y_2O_3 has no effect on $CaHPO_4 \cdot 2H_2O-CaCO_3$ mixed powders below 800 °C. But when sintering temperature is higher than 900 °C, the starting temperature of HA formation will be decreased by 134 °C, the phase transformation temperature of β -TCP to α -TCP increased by 47 °C and the decomposing temperature of HA increased by 38 °C. Therefore, Y_2O_3 is helpful to the in situ synthesis of HA.

Key words: in situ synthesis; HA; bioceramic; Y_2O_3

(编辑 陈爱华)