

羟基磷灰石的光学方法研究

黄立枝 崔承甲

(中国科学院长春光学精密机械研究所, 长春 130022)

摘要 研究了一种在医用金属表面涂覆以羟基磷灰石为主要成份的生物活性材料的新技术, 溶胶-凝胶烧结涂层法工艺。制备出了新型生物活性材料涂层人工齿根。利用 X 光衍射、扫描电镜、能谱分析等手段研究了涂层的物相组成, 并测量了涂层的厚度及气孔率。

关键词: 生物陶瓷, 溶胶-凝胶法, 种植体

1 引言

生物材料必须具备的条件是, 对生物体健康无害, 又不被生化作用所破坏, 即能与生物机体良好地适应。

人造牙根已有 30 年临床应用的历史, 所使用的材料主要是不锈钢、Co-Cr 合金、钛合金、高分子树脂等。自 20 世纪 60 年代开始, 各种形状的牙科移植体一直沿用至今。从长期使用的角度看, 金属材料存在着在生物机体内会溶析, 被腐蚀, 反复使用易疲劳等问题, 并且因在金属周围长期溶出金属离子, 生物体而出现炎症, 变态反应和哮喘等。高分子树脂在生物机体内存在稳定性和强度低的问题。用陶瓷作人造牙根材料早有尝试。

自从 1970 年开始, 人们就使用陶瓷做人造骨、人造牙根, 经过人们不断努力, 目前在牙齿修复等临床应用中, 某种程度上形成了生物陶瓷材料科学体系, 其中最具有代表性的为 *Hydroxyapatite* 生物陶瓷(英文缩写为 HAP), 其化学式是 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 称为羟基磷灰石。HAP 生物陶瓷对生物体的亲和性好, 直接与生物体骨和软骨组织结合, 使骨的再生机能恢复能力强, 没有副作用和毒性。HAP 生物陶瓷的成分和结构与天然牙齿基本相同, 功能上与天然牙齿相似, 是理想的口腔修复材料。当做口腔种植体时, HAP 生物陶瓷的力学性质不如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶。因此, 文中对复合人造牙根, 即钛-HAP 生物陶瓷涂层的人造齿根的制备利用光学方法作检测手段, 作了探讨和研究, 这样就解决了 HAP 力学性能差的弱点。

目前, 对于 HAP 生物陶瓷的研究国外有很多报导, 且已研制成功 HAP 生物陶瓷, 但是国内这方面的报导甚少。我国大量使用的口腔修复材料主要依靠进口, 因此这项新材料, 新技术将是我国口腔修复技术的一个重大课题, 能为国家节省大量外汇。

2 涂层方法

用于种植体涂层的方法很多,主要分为三大类,即烧结涂层,沉积涂层和喷涂。烧结涂层是先将材料涂附于基底材料表面,塑形,然后放入高温炉内,在大气或真空条件下焙烧,冷却后即形成涂层与底层之间结合紧密的复合体。因为烧结方法简便易行,涂成的复合体界面结合强度理想,所以是较为常用的涂层方法。沉积涂层是将基底材料置于特殊装置内,使气态或液态涂层材料不断地沉积于基底材料表面。用该法形成的涂层均匀、菲薄。等离子喷涂技术,是利用等离子焰流作为热源,将涂层材料加热到熔化或半熔化状态,并以高速喷向预先处理的基底材料表面,从而形成具有特殊性能的涂层。采用等离子喷涂工艺制备羟基磷灰石涂层种植体时,由于种植体需暴露在高温等离子状态下($>13000^{\circ}\text{C}$),因此,一部分羟基磷灰石分解,这样会降低其生物亲和性,而且,其部分分解产物 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,为生物降解材料,从而会降低 HAP 的有效寿命。

根据基底材料以及所制备人造齿根表面的螺纹形状,本文对用溶胶-凝胶-烧结涂层的方法制备羟基磷灰石涂层种植体作了探讨性研究,并制备了理想的种植体。

3 羟基磷灰石的结构及物理性能

羟基磷灰石的晶体属于 $\text{P6}_3/\text{m}$ 空间群,六角晶系,羟基磷灰石的晶体结构。Ca 原子在晶胞中占有结晶学的两个独立的位置,羟基磷灰石的晶格常数为 $a=9.423\text{ \AA}$, $c=6.875\text{ \AA}$ 。

烧结的羟基磷灰石的压缩强度大约是皮质骨的压缩强度的 3 到 6 倍,牙质和牙釉的 1.5 倍左右。羟基磷灰石的拉张强度与皮质骨类似,分别是牙质和牙釉的拉张强度的 2 倍和 1 倍。羟基磷灰石的弹性模量大约是牙质的 5 倍,与牙釉的弹性模量相接近。羟基磷灰石的理论密度为 3.16 g/cm^3 ,它的断裂韧性比 SiO_2 玻璃略高,但是,大约是氧化铝陶瓷的 $1/3$ 到 $1/5$,钛合金的 $1/40$ 到 $1/70$,高强度热处理钢的 $1/50$ 到 $1/100$ 。

4 羟基磷灰石涂层检测

4.1 X 射线衍射法

将细束单色 X 射线照射到涂层试样,假设试样中的某晶粒中晶面间距 d 的晶面(hkl)与入射 X 射线呈 θ 角,并满足布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$,则这个晶面使入射 X 射线衍射,这种衍射方向与晶面呈 θ 角,衍射线与入射 X 射线的延长线呈 2θ 角,设晶体中有足够多的晶粒,而且各晶粒的取向是随机的,则不论哪种晶面,必定能满足衍射条件,即存在与入射 X 线呈 θ 角的晶面。

4.2 扫描电子显微镜(SEM)

当电子束照射到涂层试样上时会发生多种相互作用,其主要相互作用过程有二次电子发射(SE),X 射线发射和能量损失不多的背散射电子(BSE)发射。二次电子的产生率主要与样品的表面材料的性质及电子入射的角度有关,入射角愈大,二次电子发射就愈多,在样品表面,凹凸不平,入射电子束与各处的表面交角就不同,从而就有强弱不同的二次电子发射,因此,二

次电子信号包含着样品表面形态的信息,也带有原子序数信息,二次电子成像反映了样品表面的形态。

4.3 涂层气孔率和厚度的测定

测定气孔率的方法很多,有浮力法,直接释量法,透气性比较法,金相检查法等,在这里我们使用金相检查法。金相法测定气孔率是通过在金相显微镜下观测涂层局部面积气孔所占的比例来测算。涂层的厚度可以利用光学方法从金相磨片上确定。

5 羟基磷灰石涂层种植体的制备与检测

本文对利用溶胶-凝胶法在金属钛表面制备 HAP 涂层作了基础性探索研究,主要分作三个过程,第一,HAP 的生成条件探讨;第二,HAP 生物陶瓷涂层的研究;第三,人工齿根复合体的制备与检测。

5.1 HAP 生成条件的探讨

实验主要依据如下的化学反应方程式

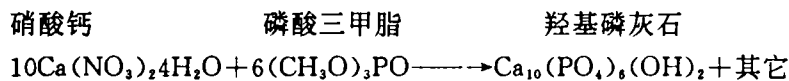


表 1 九组实验的反应条件及结果

序号	条件				结果
	A	H	T	P	
I S ₁	1	1	3	2	2
S ₂	1	2	1	1	6
S ₃	1	3	2	3	5
S ₄	2	1	2	1	3
S ₅	2	2	3	3	4
S ₆	2	3	1	2	1
S ₇	3	1	1	3	8
S ₈	3	2	2	2	7
S ₉	3	3	3	1	9

取一定量的硝酸钙和磷酸三甲脂,使其溶解到乙醇中。实验所要探讨的条件包括两种化学反应物的配比、反应液的酸碱度、反应温度、恒温时间长短等,这四种条件分别用字母 A、P、T、H 表示。为了找到生成理想生成物 HAP 的适当条件,把此四个条件进行不同组合,准备九组实验。

配比条件分三种情况:硝酸钙过量;硝酸钙与磷酸三甲脂适量(质量比约为 3:1);磷酸三甲脂过量。分别用 A₁、A₂、A₃ 表示。恒温条件分别是 T₁(550℃)、T₂(750℃)、T₃(950℃),恒温时间分别为 H₁(1 小时)、H₂(2 小时)、H₃(3 小时),酸碱度条件分别用 P₁(5.5)、P₂(7.5)、P₃(8.5)来表示。在表 1 中,序号 S₁ 表示第一次实验取硝酸钙过量溶液(A₁)少量,其 PH 值为 P₂(7.5),然后加温,在温度 T₃(950℃)下,恒温 H₁(1 小时),而后缓慢降温得到样品 S₁。依次类

推做完九组实验,分别得样品 $S_2, S_3, S_4, S_5, S_6, S_7, S_8, S_9$ 。

通过把九种样品的 X 射线衍射图与样品 I 的衍射图作比较分析,可以得出较理想的样品为 S_6 和 S_1 ,其次,按结果好坏排列,分别是 $S_4, S_5, S_3, S_2, S_8, S_7, S_9$ 。由于硝酸钙与磷酸三甲脂适量的组,平均效果最好,而磷酸三甲脂过量的组最不理想,所以说,配比是一个关键因素。再来分析 S_6 和 S_1 组,这两者的共同条件是 $P_2(7.5)$,因此,反应液的 PH 值又是影响生成物好坏的一个重要条件。

比较样品 S_1, S_6 和 I 的衍射峰以及晶面间距 d 和峰值相对值 I/I_0 的数据,其差别不大,结果最好的是样品 S_6 ,而 S_6 与 S_1 样品反应条件的不同之处是, S_6 反应温度为 550°C ,恒温时间为 3 小时。总起来说,对于该实验最为主要的条件是:其一,参加反应的药品配比,要求硝酸钙和磷酸三甲脂适量,即质量比约为 3:1;其二,反应液的 PH 值为 7.5 左右;其三,温度宜选取 550°C ,恒温时间应保持 3 小时。

5.2 HAP 生物陶瓷涂层研究

烧结涂层方法简便、易行,涂成的复合体界面结合强度理想,因此,我们选择了这种方法,并作了改进,即溶胶—凝胶法制备涂层。溶胶—凝胶科学技术是以金属有机化合物或其无机盐为原料制作玻璃,玻璃陶瓷、陶瓷以及其它功能无机材料的一种新工艺方法。它是在温和条件下,将原物质(金属醇盐或无机盐)经水解、缩聚等反应,由溶胶转变成凝胶,然后在比较低的温度下烧结成无机材料。与高温固相反应法相比,溶胶—凝胶法具有明显的优点:首先由于合成温度低,降低了对反应系统条件的限制;其次,由于这种方法中的水解、缩聚等化学反应都是在溶液中的进行的,所以材料各组分相互混和可达到分子水平的均匀。这样制成的固体材料化学组成精确,均匀性好。

取分析纯硝酸钙(含四个结晶水)5.9 克,磷酸三甲脂 2.1 克,加入到 60ml 的乙醇溶剂中,搅拌溶解,用氨水调节其 PH 值在 7.5 左右,将溶液置于 $60-70^\circ\text{C}$ 下,保持 30—60 分钟后,可得到一种透明的粘稠状稀浆,这便是 Ca 的溶胶。

取直径为 18mm 的钛片两个,为了增强涂层与基底的结合强度,首先,把要涂层的端面进行粗化处理,并在酒精里浸泡,清除端面上的污物,然后用软毛刷在两个钛片的经处理的面涂上一层均匀的溶胶膜,放到加温炉内,在 75°C 下,恒温 10 分钟,以 $15^\circ\text{C}/\text{分}$ 升温到 350°C ,再恒温 10 分钟后,以 $11^\circ\text{C}/\text{分}$ 升温到 600°C ,再恒温 3 小时,自然降温,取出后,把其中一片用蒸馏水冲洗 45 分钟,并标号为 B,另一涂层片标号为 A。按上述过程,重复涂层烧结 5 次,并每重复一次 B 片都要用蒸馏水冲洗 45 分钟,最后我们得到样品 A、B。用日本理学 D/MAX-III BX 射线衍射仪测样品 A、B 的 HAP 涂层的衍射峰。样品 A、B 的涂层衍射图分别如图 1、图 2,其衍射数据如表 2。

表 2 样品 A 涂层、样品 B 涂层和日本三菱公司样品 I 的 X 衍射数据

ASTM 卡片数据		样品 A		样品 B		日本 I	
$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0
3.44	40	3.45	46	3.43	36	3.43	33
3.17	11	3.17	20	3.16	15	3.17	9
3.08	17	3.08	28	3.07	24	3.08	32

表 2 续

ASTM 卡片数据		样品 A		样品 B		日本 I	
2.81	100	2.81	100	2.80	100	2.81	100
2.78	60	2.78	77	2.77	77	2.78	58
2.72	60	2.72	61	2.71	70	2.72	60
2.63	25	2.63	34	2.62	33	2.63	21
2.53	5	2.53	—	2.53	—	2.51	8
2.30	7	2.29	16	2.29	—	2.29	—
2.26	20	2.26	34	2.25	34	2.26	24
2.15	9	2.15	18	2.14	11	2.15	18
2.07	7	2.07	16	2.06	14	2.04	10
2.00	5	2.00	13	2.00	12	2.00	9
1.94	30	1.94	37	1.94	38	1.94	36
1.89	15	1.89	22	1.89	23	1.89	13
1.87	5	1.87	—	1.87	—	1.88	—
1.84	40	1.84	53	1.84	47	1.84	35

由样品 A、B HAP 涂层的 X 射线衍射图可以很直观看出它们之间的差别,即经用蒸馏水处理过的 B 样品衍射图中,氧化钙的衍射峰大为降低,这说明钛片 B 的 HAP 涂层中含 CaO 的杂质要比未经用蒸馏水冲洗过的钛片 A 涂层中 CaO 的含量少得多。并且对它们的衍射数据进行分析,可以得知样品 B 的涂层衍射数据与 ASTM 卡片数据相接近,同时与日本三菱公司生产的样品 I 的衍射数据相类似。由样品

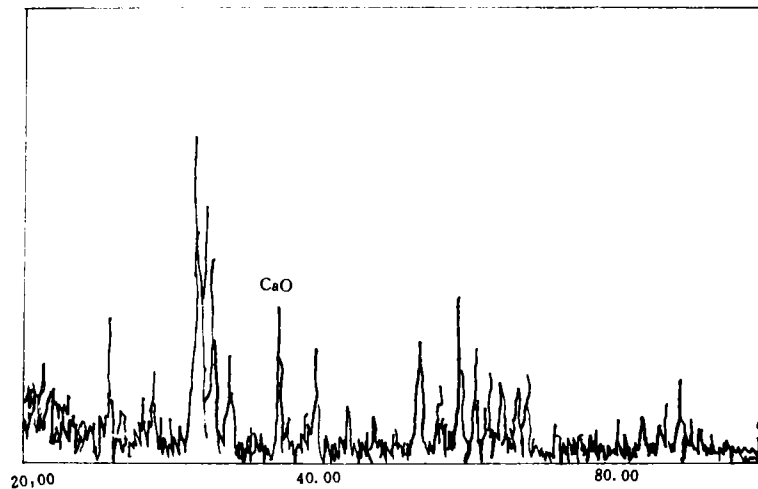


图 1 样品 A 羟基磷灰石涂层的 X 衍射图

A、B 涂层表面的显微结构照片可看出,涂层 A 中晶界膜糊,这是因为 CaO 杂质过多的原因,而涂层 B 中,晶界面比较清晰,结晶度好,同时有孔径 0.8—5 μm 的少量气孔出现,有孔种植

体,更有利于使骨组织长入气孔内,诱发新骨生长,形成骨性结合,增强种植体与母体的界面结合强度。

通过上述实验知道,要想得到理想的羟基磷灰石涂层必须注意如下问题:在制备胶体时,原料硝酸钙与磷酸三甲脂的质量比应约为 3:1,同时,要保持胶液的 PH 值约为 7.5;在凝胶膜烧结前要缓慢升温并要有预烧过程;烧结温度应选择 550℃,恒温 3 小时左右;每次烧结涂层后都应用蒸馏水冲洗处理。

5.3 钛—HAP 涂层复合体人造齿根的制备及检测

取两颗用纯钛制做的齿根和一纯钛做的薄片,并作表面净化和消毒处理,然后用软毛刷在齿根螺纹表面和钛片经处理过的端面涂上均匀一层溶胶膜,共同放在加温炉内,在 75℃下,恒温 10 分钟后,以 15℃/分升温到 350℃,预烧 10 分钟,再以 11℃/分的速度升温到 550℃,同时恒温 3 小时,等自然降温后取出样品,并用蒸馏水冲洗 45 分钟,重复上述过程 6 次,这样就得到钛—HAP 涂层种植体和用来测试的钛—HAP 复合体薄片 C。通过测试钛片 C 端面 HAP 生物陶瓷涂层的厚度、气孔率和各种性能就可鉴定人造齿根复合体表面 HAP 生物陶瓷涂层的厚度、气孔率和性能。

从钛片 C 表面涂层的 X 射线衍射数据和衍射图可以看出涂层中 CaO 的含量很少,并且由分析其衍射数据可得出,我们所制得羟基磷灰石陶瓷涂层比较理想。利用显微镜测得样品 C 的涂层厚度约为 7μm,采用截面定向载取法测得涂层气孔率为 11%,最大气孔的孔径约为 3.3μm,并且气孔分布均匀,各项指标达到实用要求。

6 结 论

本文通过对利用溶胶—凝胶法制备羟基磷灰石涂层复合种植体的探入研究得知,要想得到理想的 HAP 生物陶瓷涂层人造齿根,必须注意如下问题:

- (1)反应物硝酸钙和磷酸三甲脂的配比要合理,即其质量比约为 3:1;
- (2)反应溶液的 PH 值应调为 7.5 左右;
- (3)增添预烧过程,烧结温度 550℃,恒温时间保持 3 小时;
- (4)用溶胶—凝胶法每烧结涂层一次,都应用蒸馏水冲洗处理,以便把涂层中 CaO 杂质降低到最低限度。

按上述条件,我们制备了 HAP 涂层厚度约为 7μm,气孔率为 11%的钛—HAP 生物陶瓷涂层种植体,效果良好,并用于临床试用。

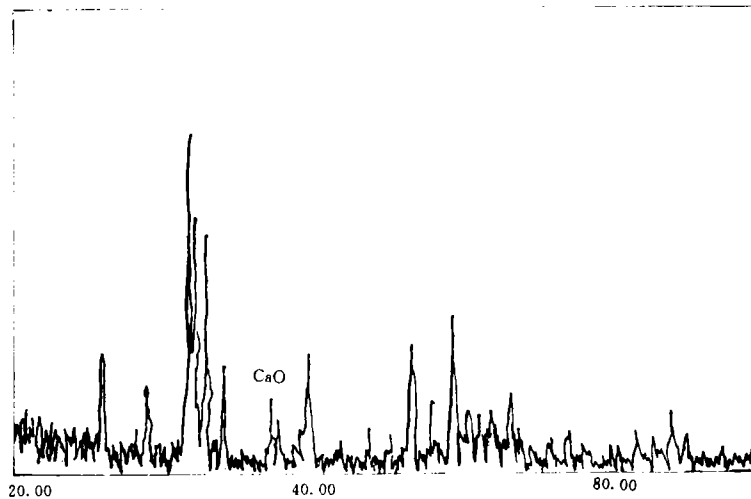


图 2 样品 B 羟基磷灰石涂层的 X 衍射图

参 考 文 献

- [1]川原春幸,せうミチツクス. 1975,10(7),442
[2]G. J. Collings, Insertion of a ramus frame Implant. *The Dent Clinics of North America*, 1983, 24(4), 571
[3]J. S. Golec, The use of hydroxyapatite to coat subperiosteal implants. *J. oral Implantal.* 1985, 12(1), 21
[4]K. Morimoto et al. , An Experimental Study on the Tissue Compatibility of the Titanium Bladevent Implant Coated with HAP—alumina in the Semi—functional State. *J. Oral Implantal*, 1987, 13(3), 387
[5]李 彬等, 应用化学 . 1988, 5(2), 81

Study on Optical Methods for Hydroxyapatite

Huang Lizhi, Cui Chengjia

(*Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics,*
Chinese Academy of sciences, Changchun 130022)

Abstract

This paper introduces not only the properties and applications of bioinert ceramics, bioactive ceramics and biodegradable ceramics, but also the methods of preparing bioceramic thin—films. The basic researches about the technology of making hydroxyapatite ceramic thin—films by the sol—gel process have been done. In this course, the problems of mixture ratio, sol—PH, preheating process, sintering temperature, constant—temperature time, and so on, have been solved. In the meantime, the Ti—HAP composite with practical coating layer thickness and porosity is obtained. Artificial dental roots prepared with the hydroxyapatite coating layer are used in clinical test.

Key words: Bioceramic, Biodegradation, Sol—gel method, Implant