

采用原子力显微镜表征羟基磷灰石的形貌

张 晶¹, 许大鹏², 曹奇志¹, 李建映¹

(1. 广西师范学院 物理与电子工程学院, 广西 南宁 530023; 2. 吉林大学 物理学院, 吉林 长春 130023)

摘要: 为研究人工合成羟基磷灰石粉体在烧结过程中的表面形貌和粒度的演变, 采用 X 射线衍射和原子力显微镜等手段, 研究羟基磷灰石粉末的压制样品在高温炉中经不同温度下烧结后的颗粒形貌和粒度的变化。结果表明, 烧结温度和烧结时间对表面形貌和晶粒粒径演变都有影响, 而且晶粒粒径符合粒径长大的物理机制。

关键词: 原子力显微镜; 羟基磷灰石; 形貌

中图分类号: TN16, R318.03

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2012)03-0073-03

Study on Hydroxyapatite Measured by Atomic Force Microscope

ZHANG Jing¹, XU Dapeng², CAO Qizhi¹, LI Jianying¹

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Guangxi Teacher Education University, Nanning 530023; 2. College of Physics, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract: In order to study the morphology and structural evolution of synthetic hydroxyapatite particles during the sintering process, X ray diffraction (XRD) and atomic force microscope (AFM) were used to characterize and analyze the morphology and size of hydroxyapatite particles in pressured samples sintered at different temperatures. The results show that the morphology and size of hydroxyapatite particles increase with the temperature and time, and it accords with the physical mechanism of particle growth.

Key words: atomic force microscope; hydroxyapatite; morphology

羟基磷灰石的化学式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 理论上 Ca 与 P 的物质的量比为 1.67, 它是四元无机化合物磷灰石中的一种, 是人体骨骼、牙齿的主要无机成分。羟基磷灰石的理论密度为 3.16 g/cm^3 , 折射率为 1.64~1.65, 莫氏硬度值为 5, 微溶于纯水, 显弱碱性 ($\text{pH}=7\sim 9$), 易溶于酸, 难溶于碱, 离子交换能力强。

人工合成的羟基磷灰石具有良好的生物亲和性、生物相容性、生物活性和骨传导作用, 是一种优良的

硬组织替代材料^[1]。由于羟基磷灰石具有陶瓷材料固有的脆性大、韧性低等缺点, 不能用于负重部位骨缺损的修复。而纳米陶瓷具有高强度、高韧性等优点, 同时, 基于仿生学的角度, 把纳米羟基磷灰石与胶原、骨生长因子等复合制备复合生物活性骨修复材料, 可以兼有骨传导和骨诱导作用, 提高植入材料的成骨能力^[2]。纳米羟基磷灰石粉体的制备方法主要是水相合成, 包括化学沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法、自燃烧法和微乳液法等。其中化学沉淀法具有工艺简单、成本低、容易控制等优点, 合成纳米羟基磷灰石颗粒的形态接近人体骨的纳米结晶, 缺点是固、液分离困难, 颗粒易团聚^[3]。本文中所用的样品原料是采用化学沉淀法制备的羟基磷灰石粉体, 以原子力显微镜为主要研究手段, 在室温条件下, 利用原子力显微镜的接触模式, 对羟基磷灰石不同烧结状态的样品表面进行扫描成像, 并用后处理软件对经过基本处理的图像进行颗粒尺度分析, 研究羟基磷灰石粉末的压制样品在不同温度下烧结后的表面形貌和粒度的演变。

1 实验方法

用 FA2004 型数字电子天平称取一定量的羟基磷灰石原粉, 使用 DY-20 型红外压片机在 90 MPa 压力下压成直径为 6 mm, 高为 8 mm 的圆柱体。分别使用 SRJX-4-13 型低温箱式电炉 (1 200 °C 以下) 和 SS-SX 型高温箱式电炉 (1 200 °C 以上) 对所压制的样品圆柱体进行不同温度的高温处理: 分别在 440 °C 保温 2、10 h, 在 1 000 °C 保温 6 h, 在 1 300 °C 保温 6 h, 升温速率均为 300 °C/h, 保温时间均为 2 h。降温过程均采用关闭电源随炉体自然降温方式, 待炉体冷却到室温时将其取出, 得到不同烧结状态的待测样品。

采用中国科学院化学研究所本原纳米仪器有限公司生产的 CSPM-3000 型扫描探针原子力显微镜 (AFM) 在室温、大气条件下对样品表面进行扫描成像, 扫描时采用原子力显微镜接触模式, 最大扫描范围为 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$, 扫描频率设置为 1 Hz, 参考点设置为 0。得到原始的表面形貌图像后, 用后处理软件首先

收稿日期: 2011-08-06, 修回日期: 2011-11-01。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 30370406。

第一作者简介: 张晶 (1979—) 女, 硕士, 讲师, 研究方向为纳米材料与性能。E-mail: zj_happiness@163.com。

通信作者: 曹奇志 (1977—), 男, 讲师, 博士研究生, 研究方向为纳米材料制备与性能。E-mail: qzchao77@163.com。

对其进行自动样品校正、自动清除扫描线的基本操作, 然后进行颗粒尺度分析, 获取颗粒的平均粒径。

2 结果与分析

羟基磷灰石晶体属于 P63/m 空间群, 六方晶系, 晶格常数为 $a=9.423 \text{ \AA}$, $c=6.875 \text{ \AA}$; a 轴与 c 轴垂直, 10 个钙离子、6 个磷酸根和 2 个氢氧根离子构成一个晶胞, 如图 1 所示。

图 2 是羟基磷灰石原粉的 X 射线衍射谱图。通过与标准 PDF 卡比对可知, 衍射峰的位置和相对强度都与羟基磷灰石晶体的衍射峰一致, 说明羟基磷灰石原粉为结晶较好的晶体。

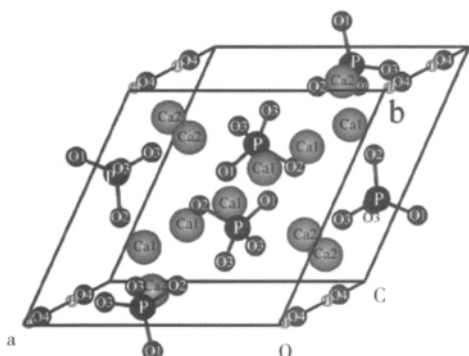


图 1 羟基磷灰石的晶胞结构
Fig.1 Cell structure of hydroxyapatite crystal

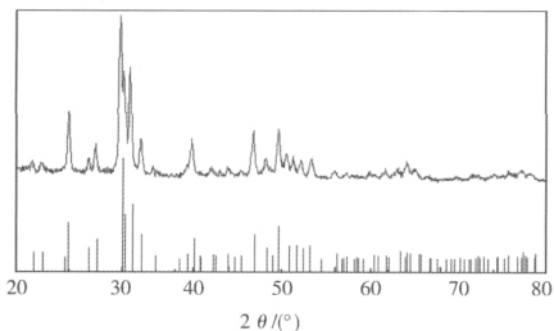


图 2 羟基磷灰石原粉的 X 射线衍射谱图
Fig.2 XRD pattern of hydroxyapatite original powder

AFM 的工作原理就是将探针装在一个弹性微悬臂的一端, 微悬臂的另一端固定, 当探针在样品表面扫描时, 探针与样品表面原子间的排斥力会使得微悬臂轻微变形, 作为探针和样品间排斥力的直接量度。一束激光经微悬臂的背面反射到光电检测器, 可以精确测量微悬臂的微小变形, 这样就实现了通过检测样品与探针之间的原子排斥力来反映样品表面形貌和其它表面结构。AFM 超越了光和电子波长对显微镜分辨率的限制, 在立体三维上观察物质的形貌, 并能获得探针与样品相互作用的信息, 辅以偏移图或相位图, 采用相应的软件技术进行分析并最终获得准确的纳米、微米颗粒粒径大小和分布的数据。通过对每个

样品表面的不同位置进行扫描, 采集到多张图像, 选取具有代表性的原子力显微镜图像, 将采集到的图像作颗粒尺度分析得到平均粒径, 再将同一样品所有图像的平均粒径取平均值, 得到最后结果。图 3 为羟基磷灰石原粉的原子力显微镜图像。由图可知, 样品表面颗粒粒径分布不均匀, 有明显的团聚现象。

图 4 和表 1 分别是羟基磷灰石原粉在 440 °C 烧结 2、10 h 后的原子力显微镜图像和平均粒径数据。由图 4 可以看出, 在 440 °C 下分别烧结 2、10 h, 样品

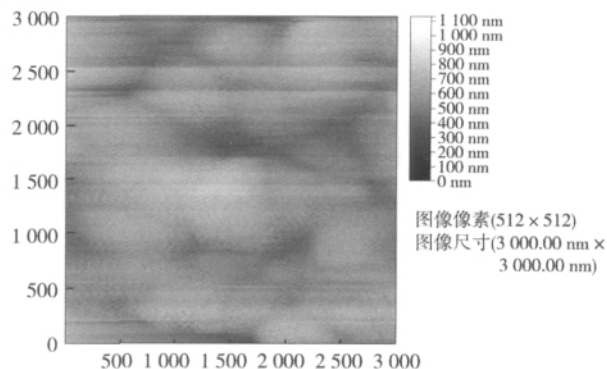
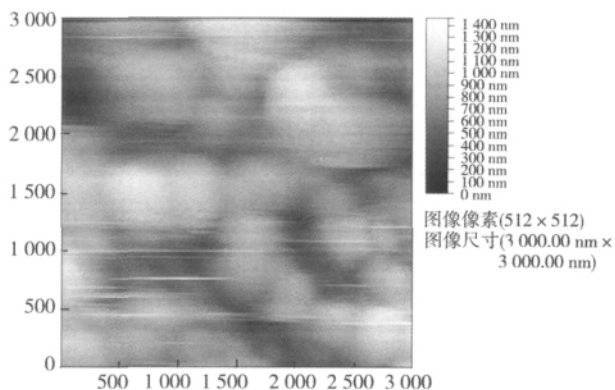
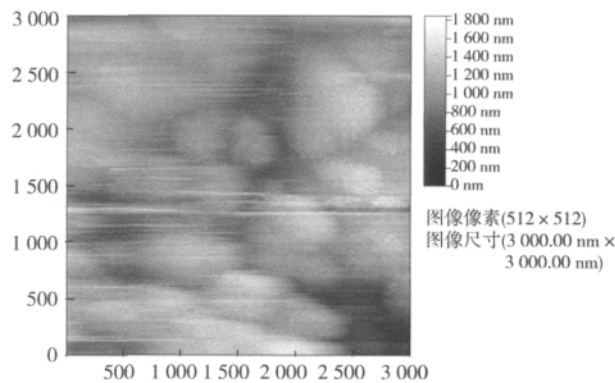


图 3 羟基磷灰石原粉的原子力显微镜图像

Fig.3 AFM images of hydroxyapatite original powder



(a) 2 h



(b) 10 h

图 4 羟基磷灰石原粉在 440 °C 烧结不同时间后的原子力显微镜图像

Fig.4 AFM images of hydroxyapatite original powder sintered at 440 °C

表1 羟基磷灰石原粉在440℃烧结不同时间后的平均粒径

Tab.1 Mean particle size of hydroxyapatite original powder sintered at 440℃

试样	原粉	烧结 2 h	烧结 10 h
粒径/nm	183.12	184.66	189.05

与原粉的形貌基本相似,样品表面颗粒粒径分布还是不很均匀,有比较明显的团聚现象,颗粒大小基本没变化。表1的数据也证实了这一点。经440℃烧结2、10 h的样品的平均粒径分别为184.66、189.05 nm,分别比原粉的平均粒径增大了0.84%和3.24%,颗粒粒径没有明显变化。从另外一方面可看出,在440℃下粒径的生长对烧结时间不敏感。

图5和表2分别是羟基磷灰石原粉在1000、1300℃温度下烧结后的原子力显微镜图像和平均粒

表2 羟基磷灰石原粉经高温烧结后的平均粒径

Tab.2 Mean particle size of hydroxyapatite original powder sintered at high temperature

试样	原粉	1 000℃烧结	1 300℃烧结
粒径/nm	183.12	256.20	656.68

径数据。在1000、1300℃下烧结的羟基磷灰石样品与原粉的形貌有很大的不同,样品表面颗粒粒径分布比较均匀,无明显的团聚现象,颗粒已经明显增大。表2的数据也证实了这一点。原粉经1000、1300℃下烧结样品的平均粒径分别为256.20、656.68 nm,分别比原粉的平均粒径增大了39.9%和258.6%,颗粒粒径增大十分显著。从另外一方面可看出,羟基磷灰石粒径的生长对烧结温度十分敏感。

3 结论

原子力显微镜是分析微粒形貌和估测粒径尺寸非常有效的工具。

羟基磷灰石原粉样品表面颗粒粒径分布不均匀,有明显的团聚现象;经440℃分别烧结2、10 h后,样品与原粉的形貌基本相似,表面颗粒粒径分布还是不很均匀,有比较明显的团聚现象,颗粒大小基本没变化;羟基磷灰石粒径的生长对烧结时间不敏感。分别在1000、1300℃下烧结6 h后,样品与原粉的形貌有很大的不同,表面颗粒粒径分布比较均匀,无明显的团聚现象,颗粒已经明显增大;羟基磷灰石粒径的生长对温度非常敏感。

致谢:感谢广西师范学院青年基金(编号:0912B013)对本研究工作的大力支持!

参考文献(References):

[1] DAMIEN C J, PARSONS J R. Bone graft and bone graft substitutes: a review of current technology and applications[J]. J Appl Biomaterials, 1990, 2: 187-208.

[2] RULIS P, OUYANG L Z, CHING W Y. Electronic structure and bonding in calcium apatite crystals: hydroxyapatite, fluorapatite, chlorapatite, and bromapatite [J]. Physical Review B, 2004, 70: 155104.

[3] LIJIMA S. Helical microtubes of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.

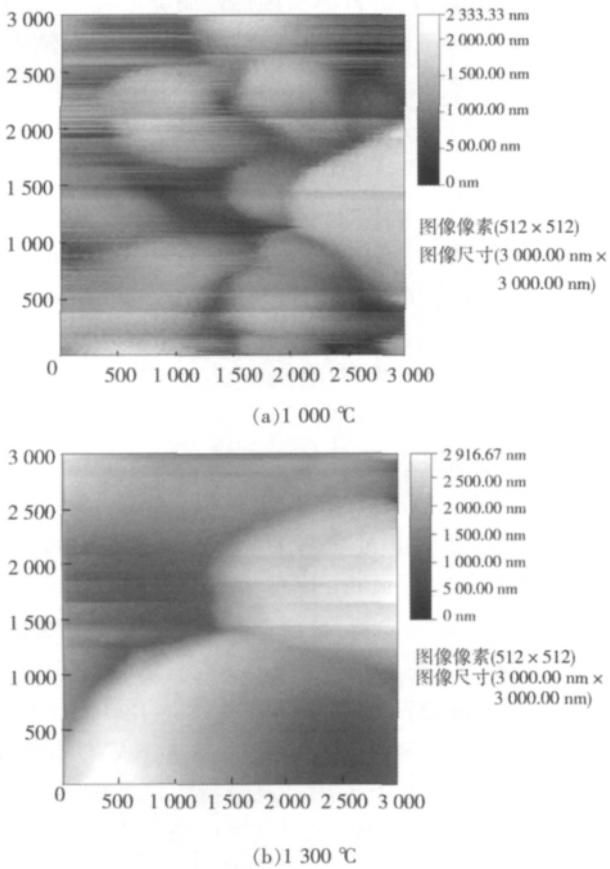


图5 羟基磷灰石原粉经高温烧结后的原子力显微镜图像
Fig.5 AFM images of hydroxyapatite original powder sintered at high temperature