

# 非理想化学计量配比掺锶磷灰石的高温热稳定性

岳进<sup>1</sup>, 郭大刚<sup>2</sup>, 徐可为<sup>2</sup>, 毛天球<sup>1</sup>

(1. 第四军医大学, 陕西 西安 710032)

(2. 西安交通大学, 陕西 西安 710049)

**摘要:** 采用水化方法制备出不同掺锶量的非理想化学计量配比掺锶磷灰石, 使用 XRD、IR 与 TEM 等方法检测其高温热稳定性。结果表明: 同一制备条件及相同非理想化学计量配比下, 掺锶磷灰石的高温热稳定性不如纯磷灰石, 且分解产物磷酸三钙锶( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )的相转变( $\alpha$  相 $\rightarrow$  $\beta$  相)温度低于纯磷酸三钙。掺锶量越多, 分解产物磷酸三钙锶中含锶量越多。随加热温度升高, 含锶磷灰石与纯磷灰石晶粒均逐渐长大。1200 °C以下, 掺锶磷灰石晶粒近似等轴状, 纯磷灰石形状不规则。1300 °C时, 两种磷灰石粉末中的晶粒尺寸有大有小, 大晶粒为长大的磷灰石, 形状不规则; 小晶粒为分解生成的磷酸三钙锶(或者磷酸三钙), 呈球状。

**关键词:** 羟基磷灰石; 锶; 热稳定性; 生物陶瓷

中图法分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0617-05

研究表明, 锶掺入羟基磷灰石(hydroxyapatite, HA)后, 不但改善了 HA 的生物相容性<sup>[1]</sup>、骨传导性<sup>[2]</sup>和生物活性<sup>[3]</sup>, 而且协同提高了其降解速率<sup>[4]</sup>与力学性能<sup>[5]</sup>。低剂量 Sr 还具有促进骨形成、抑制骨吸收<sup>[1]</sup>, 治疗骨质疏松、骨癌, 减轻骨痛<sup>[6]</sup>等生物学效能。据此, 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室生物材料组<sup>[5,7]</sup>最近开发了一种新型“ $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}\text{-CaHPO}_4\text{-SrHPO}_4$ ”掺锶磷灰石(Sr-incorporated hydroxyapatite, SrHA)骨“水泥”体系。研究发现, 该“水泥”在类生理环境下的水化产物为非理想化学计量配比掺锶羟基磷灰石(non-stoichiometric Sr-incorporated hydroxyapatite, ns-SrHA), 其固化体抗压强度、降解速率相对未掺锶组分别提高 31.2%、73.9%, 是一种优良的高强度可降解生物活性材料。英国著名学者 L. L. Hench 教授等<sup>[8]</sup>提出了开发以融合生物活性和可降解性为特色的第 3 代生物材料是今后生物材料的发展趋势。因此, 相对于 HA 而言, ns-SrHA 是一种颇具发展前途的生物材料体系, 进一步拓展其应用领域将是目前亟待解决的重要课题之一。

羟基磷灰石不仅是一种可直接应用于人体的良好生物材料, 也是制备生物复合陶瓷、玻璃和金属表面活性涂层的重要起始原料。其高温热稳定性能不仅是影响材料生物、力学及微观结构等特性的关键因素, 也是设计烧结温度的重要理论依据。有研究<sup>[9]</sup>表明:

理想化学计量配比(钙/磷摩尔比约为 1.67)的羟基磷灰石(stoichiometric hydroxyapatite, s-HA)在 1200 °C 以下的干燥或潮湿空气中烧结时, 均可保持化学稳定性, 不发生分解, 而非理想化学计量配比(钙/磷摩尔比低于 1.67)羟基磷灰石(non-stoichiometric hydroxyapatite, ns-HA)在约 750~800 °C 烧结时就会发生分解, 转变成 $\beta$ -磷酸三钙( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )。此外,  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 等阴离子及  $\text{La}^{3+}$ 等阳离子, 烧结气氛<sup>[10]</sup>(空气或一定水压下)和复合相<sup>[11]</sup>(如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )等因素对磷灰石的分解温度均有不同程度的影响。已有人<sup>[12,13]</sup>研究了理想化学计量配比掺锶羟基磷灰石的热稳定性, 并发现锶掺入理想化学计量配比的羟基磷灰石晶化后会影响其高温热稳定性、晶粒尺寸和形貌。然而, 对于非理想化学计量配比掺锶羟基磷灰石的高温热稳定性研究迄今尚未有人涉及, 此研究的开展将对开拓其临床应用有重要意义。

本研究检测了水化方法制备的非理想化学计量配比掺锶羟基磷灰石的高温热稳定性及不同掺锶量对材料高温热稳定性的影响。

## 1 实验

采用将磷酸钙骨“水泥”(calcium phosphate cement, CPC)水化的方法制备出不同掺锶量的非理想化学计量配比掺锶磷灰石。其中, 掺锶磷灰石骨水泥

收到初稿日期: 2008-04-07; 收到修改稿日期: 2009-02-12

作者简介: 岳进, 男, 1973 年生, 博士生, 主治医生, 第四军医大学口腔医院颌面外科, 陕西 西安 710032, 电话: 029-84776105, E-mail: jinrey@sina.com

(Sr-CPC)的固相粉末由西安交通大学金属材料强度国家重点实验室生物材料课题组提供, 其组成为磷酸氢锶(SrHPO<sub>4</sub>, DSPA)、磷酸四钙(Ca<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O, TTCP) 磷酸氢钙(CaHPO<sub>4</sub>, DCPA)<sup>[5,7]</sup>, 3 种固相粉末的平均粒度依次为 13.0、1.2 和 17.9 μm。固化液为 0.5 mol/L 稀磷酸。分别按 Sr/(Sr+Ca)=0%、5%、10% 摩尔分数配比, 制成含 Sr 0 mol%、5 mol%、10 mol% 的 Sr-CPC 粉末(如表 1 所示)。具体步骤<sup>[5, 7]</sup>如下: 将 TTCP、DCPA 与 DSPA 的固相混合物与 0.5 mol/L 稀磷酸固化液按固/液质量比  $P/L=2.5$  调和, 填入不锈钢模具( $\Phi 6 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ )中, 用 2 kg 的砝码平压数次以尽可能排除气泡, 然后将成形的柱状试样塞入石英管( $\Phi 6.2 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ ), 两端以胶带密封, 置于 37 °C、100% 湿度的空气环境中固化 24 h。获得的各固化体浸入-6 °C 的无水乙醇中以停止水化。在 50 °C 的烘箱中烘烤 1 h, 最后研磨成粉末状, 作为高温热稳定性实验的初始原料。

表 1 水化前不同掺锶量 CPC 粉末的固相组成与锶元素的摩尔比

Table 1 The starting composition of cement powders with a different Sr contents in CPC

Samples	TTCP	DCPA	DSPA	$n(\text{Sr})/n(\text{Ca}+\text{Sr})$ , in molar ratio
Sr-CPC0	1	1	0	0
Sr-CPC1	1	0.75	0.25	0.05
Sr-CPC2	1	0.5	0.5	0.10

将上述制备的 Sr-CPC0、Sr-CPC1、Sr-CPC2 3 种粉末分别加热至 600, 900, 1200, 1300 °C, 保温 1 h, 然后置入干燥器皿中快速冷却至室温。使用日本理学 D/max-3C 自动 X 射线衍射仪(XRD, Cu-K $\alpha$ )对各粉末相结构进行测试, 测试过程均在同一时间段进行。测试前, 采用单晶硅的衍射峰对仪器系统误差进行校正。

用美国 Nexus870 傅里叶红外光谱仪(FTIR)对磷酸盐化学组成进行分析。用 JEM-200CX 透射电子显微镜(TEM)对颗粒形态和尺寸进行观测。

## 2 实验结果

### 2.1 XRD 分析

图 1 是水化法制备的不同掺锶量非理想化学计量配比掺锶磷灰石与纯磷灰石对照组经不同温度热处理后的 XRD 图谱。可以看出, 3 种粉末热处理前(水化 24 h 后)的 XRD 图谱均与纯磷灰石的衍射峰极其相似, 未发现水化前反应产物与其它相的衍射峰, 说明 3 种粉末全部发生完全水化。根据文献[5,7], Sr-CPC0 的水化产物为纯磷灰石, 而 Sr-CPC1、Sr-CPC2 的水化产物为非理想化学计量配比掺锶磷灰石。600 °C 以下热处理后, 各粉末衍射峰无显著变化, 结晶性均较弱, 说明 600 °C 以下各试样具有良好的热稳定性, 不受温度和掺锶量的影响。当热处理温度继续升高至 900 °C 时, 各磷灰石结晶性逐渐增强, 均开始发生分解。对比相同条件下理想化学计量配比的掺锶磷灰石 XRD 图谱<sup>[12]</sup>, 分解程度明显增大。说明 900 °C 时非理想化学计量配比掺锶磷灰石的热稳定性不如理想化学计量配比掺锶磷灰石。此外, 前者掺锶量对其分解程度的影响不如后者显著, 可能是羟基磷灰石的非理想化学计量配比这一因素对其分解程度的影响超过甚至掩盖了来自掺锶量的影响。已经证实<sup>[13]</sup>, 非理想化学计量配比磷灰石(包括掺锶磷灰石与纯磷灰石)的分解产物均为理想化学计量配比磷灰石(HA)和磷酸三钙(TCP)。通过比较发现, TCP 在温度继续上升过程中相转变温度存有差异。对未掺锶磷灰石而言, 分解产物  $\beta$ -磷酸三钙( $\beta$ -TCP)具有较高的稳定性, 直到 1300 °C 时才转变成  $\alpha$ -磷酸三钙( $\alpha$ -TCP)相。而掺锶磷灰石(Sr-CPC1、Sr-CPC2)则有所不同, Sr-CPC1

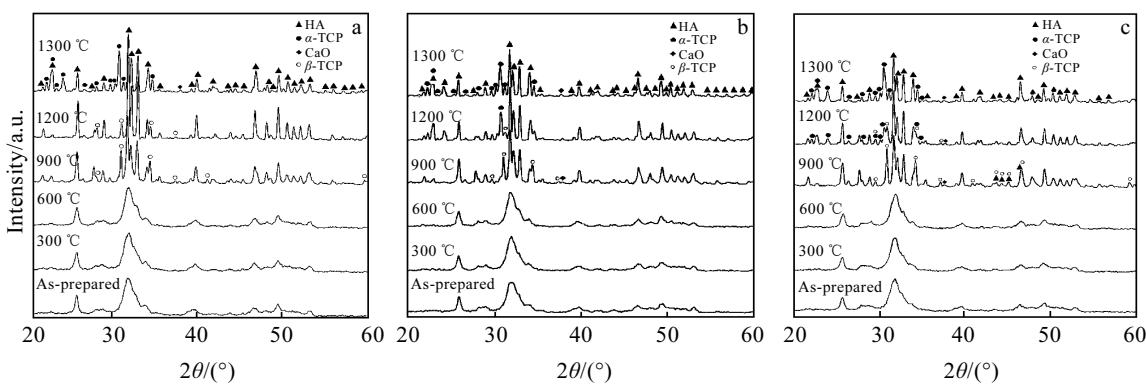


图 1 水化法制备的掺锶磷灰石在不同温度下热处理后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of various apatites synthesized with a hydration process after heat treatment at different temperatures:

(a) Sr-CPC0, (b) Sr-CPC1, and (c) Sr-CPC2.

在 1200 °C 时分解的产物就基本转变为  $\alpha$ -TCP 相。有趣的是, Sr-CPC2 在 1200 °C 时的分解产物为  $\alpha$  相与  $\beta$  相的混合物。由此看来, 掺锶量对 TCP 转变温度的影响规律呈非线性。从文献[5]可知, 掺锶磷灰石分解生成磷酸三钙的过程中, 锶元素也伴随钙元素进入磷酸三钙晶格, 生成磷酸三钙锶 ( $(\text{Ca}, \text{Sr})_3(\text{PO}_4)_2$ )。由上述分析可知, 磷酸三钙锶的相变 ( $\alpha$  相  $\rightarrow$   $\beta$  相) 温度低于纯磷酸三钙。

## 2.2 衍射角偏移

表 2 列出了不同温度下热处理后粉末中磷灰石和磷酸三钙(包括磷酸三钙锶)主要特征峰的衍射角及相应的晶面间距。可以看出, 相对于纯磷灰石, 各温度下掺锶磷灰石 (002) 晶面对应的衍射角  $2\theta_{(002)}$  均减小, 即对应的衍射峰向左偏移。随着掺锶量的增加, 衍射角减小幅度增加, 晶面间距  $d$  也逐渐增大。此外, 还可以看出, 对于磷酸三钙盐, 无论是  $\alpha$  相, 还是  $\beta$  相, 随着掺锶量的增加, 其主要特征峰 (0210) ( $\alpha$  相) 或 (034) ( $\beta$  相) 也呈现类似规律。这进一步证实了文献[5]的推断: 掺锶磷灰石分解生成的主要产物是磷酸三钙 ( $\text{Ca}, \text{Sr})_3(\text{PO}_4)_2$ )。而且根据上述实验结果分析, 掺锶量越多, 分解产物磷酸三钙锶中含锶量越多。

表 2 不同温度下热处理后磷灰石与磷酸三钙锶(包括磷酸三钙)主要特征峰的衍射角及相应晶面间距

Table 2 Main diffraction angles and crystal plane spaces of apatites and tri-calcium phosphate or Sr-containing tri-calcium phosphate at different firing temperatures

Code	900 °C			
	$2\theta_{(002)}$ / <sup>1</sup> (°)	$d_{(002)}$ / <sup>1</sup> /nm	$2\theta_{(0210)}$ / <sup>2</sup> (°)	$d_{(0210)}$ / <sup>1</sup> /nm
Sr-CPC0	25.88	0.343 98	31.02	0.288 06
Sr-CPC1	25.82	0.344 77	31.00	0.288 24
Sr-CPC2	25.74	0.345 82	30.88	0.289 33
Code	1200 °C			
	$2\theta_{(002)}$ / <sup>1</sup> (°)	$d_{(002)}$ / <sup>1</sup> /nm	$2\theta_{(0210)}$ / <sup>1</sup> (°)	$d_{(0210)}$ / <sup>1</sup> /nm
Sr-CPC0	25.90	0.343 72	31.06	0.287 69
Sr-CPC1	25.80	0.345 03	31.02	0.288 06
Sr-CPC2	25.70	0.346 35	30.88	0.289 33
Code	1300 °C			
	$2\theta_{(002)}$ / <sup>1</sup> (°)	$d_{(002)}$ / <sup>1</sup> /nm	$2\theta_{(0210)}$ / <sup>1</sup> (°)	$d_{(0210)}$ / <sup>1</sup> /nm
Sr-CPC0	25.840	0.344 51	30.74	0.290 62
Sr-CPC1	25.740	0.345 82	30.62	0.291 73
Sr-CPC2	25.680	0.346 62	30.460	0.293 22

Notes: <sup>1</sup>, denotes the crystal plane (002) of apatite; <sup>2</sup>, denotes the crystal plane (0210) of  $\beta$ -TCP or Sr-containing  $\beta$ -TCP; <sup>3</sup>, denotes the crystal plane (034) of  $\alpha$ -TCP or Sr-containing  $\alpha$ -TCP; /, denotes the absence of the crystal phase

## 2.3 FTIR 分析

图 2 是 Sr-CPC0 与 Sr-CPC2 两种粉末在不同温度下热处理后的 FTIR 光谱。可以看出, 600 °C 时, 两种粉末在  $1458 \text{ cm}^{-1}$  和  $1415 \text{ cm}^{-1}$  处均出现了明显的  $\text{CO}_3^{2-}$  吸收峰, 而且在  $875 \text{ cm}^{-1}$  处也都出现了  $\text{HPO}_4^{2-}$  吸收峰, 表明本实验条件下获得的水化产物为非理想化学计量配比的含碳酸根磷灰石, 这更利于改善该材料的降解性。另外, 未掺锶 HA 的 OH 伸缩 ( $3570 \text{ cm}^{-1}$ ) 与弯曲 ( $628 \text{ cm}^{-1}$ ) 吸收峰一直可以探测至 900 °C (见图 2a), 温度继续升高至 1200 °C 时, 这两种 OH 吸收峰均基本消失, 表明 1200 °C 下 OH 基本完全脱氧, HA 转变成氧磷灰石 (OHA)。掺锶磷灰石 OH 的伸缩吸收峰与弯曲吸收峰高温行为则明显不同, OH 伸缩 ( $3570 \text{ cm}^{-1}$ ) 吸收峰强度随温度升高逐渐增大, 直到 1300 °C 时该吸收峰才消失, 而弯曲吸收峰在 600 °C 就已经消失。结合前面的 XRD 结果, 这说明掺锶磷灰石虽在 600 °C 时未分解成磷酸三钙锶, 但该温度下 OH 却开始发生部分脱氧, 过早地失去其弯曲振动模式。提示高温下掺锶磷灰石不如纯磷灰石稳定。

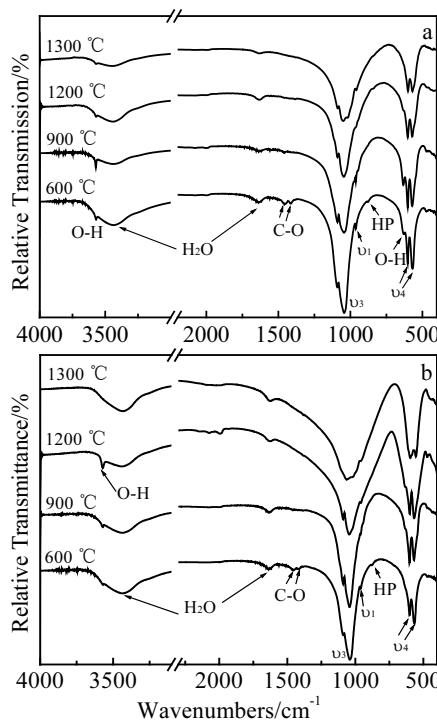


图 2 Sr-CPC0 (a) 与 Sr-CPC2 (b) 在不同温度热处理后的 FTIR 光谱

Fig.2 FTIR spectra of CPC0 (a) and CPC2 (b) powder after heat treatments at different temperatures

图 3 列出了 Sr-CPC0 与 Sr-CPC2 粉末在不同温度热处理后的 TEM 照片。可以看出, 随着热处理温度的升高, 晶粒逐渐长大, 且形状也发生了变化。未掺

锶羟基磷灰石 (Sr-CPC0) 在 600 °C 热处理时呈米粒状, 随热处理温度升高, 米粒状颗粒逐渐转变成不规则椭球状颗粒, 1200 °C 和 1300 °C 热处理后, 颗粒形状极不规则, 且颗粒尺寸有大有小, 大颗粒 2~6 μm, 小颗粒仅 30~40 nm(见图 3d, 3e)。结合前面的 XRD 分析和衍射花样分析, 可初步认为大颗粒为长大的磷灰石, 小颗粒为分解生成的磷酸三钙。然而, 掺锶磷灰石 (Sr-CPC2) 随热处理温度的升高则表现出明显不同的趋势。在 600 °C 热处理时, 大部分颗粒为类等轴状, 旁边还有相当数量的细小粒子(图 3f 中左上角), 可能是尚未长大的粒子。随热处理温度的升高, 晶粒基本保持近似等轴状形状, 而且晶粒生长幅度不大。到 1200 °C, 虽颗粒大幅度长大, 但仍保持近似球状形貌, 且尺寸也不均匀, 有大有小, 与同温度下 Sr-CPC0 颗粒的无规则形貌明显不同。1300 °C 热处理后, 颗粒形状不规则, 平均尺寸约 3~5 μm, 但大颗粒表面与周围也发现小颗粒(类似图 3d, 3e)。大颗粒是磷灰石, 则小颗粒可能也是分解生成的磷酸三钙锶。

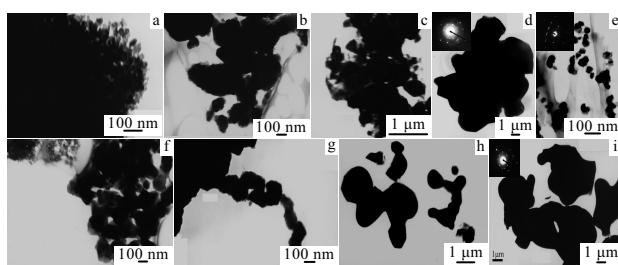


图 3 Sr-CPC0 与 Sr-CPC2 在不同温度下热处理后的 TEM 照片  
Fig.3 TEM images of Sr-CPC0 and Sr-CPC2 powders after heat treatments at different temperatures: (a) CPC0, 600 °C, (b) CPC0, 900 °C, (c) CPC0, 1200 °C, (d) CPC0, 1300 °C, (e) CPC0, 1300 °C; (f) CPC2, 600 °C, (g) CPC2, 900 °C, (h) CPC2, 1200 °C, and (i) CPC2, 1300 °C

### 3 讨 论

锶是人体骨骼中含有的重要微量元素之一, 在骨中的含量约占其质量的 0.01%, 它的存在被认为有防龋和增强骨强度的作用<sup>[14]</sup>。1986 年, 学者发现人体内以离子形态存在的 Sr<sup>2+</sup>分享着与 Ca<sup>2+</sup>相同的生理路线, 并于同年发现 Sr<sup>2+</sup>最终沉积在骨的矿化结构里, 毗邻转移性病区的高新陈代谢岔道部位<sup>[15]</sup>。Grynpa 等<sup>[1]</sup>报道, 在骨骼病变的矿化重建时, 低剂量的 Sr 有助于增加骨的质量与体积, 尚未发现对矿化形貌和矿物化学组成产生不利的影响。Johal 等<sup>[2]</sup>比较了含 Sr 组离子水泥 (LG125、LG119) 与含 Zn 组离子水泥 (LG130、LG132) 的骨传导性, 发现含 Sr 最高组

LG125 具有最好的骨传导性。锶可置换 HA 中的钙而成为掺锶羟基磷灰石。研究表明, Sr-HA 比 HA 具有更高的溶解性和生物降解性<sup>[4]</sup>, Sr-HA 植入骨组织后, 其表面可较快地发生生物降解, 成骨量较之 HA 明显增多, 并且延长了新骨生成的总体时间和高峰期。

磷灰石属于离子晶体, 其晶体结合能为:

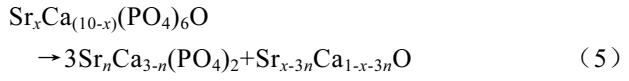
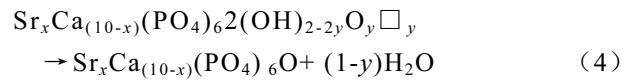
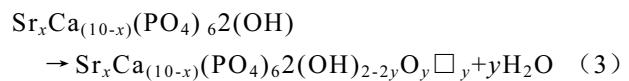
$$E_b = \frac{Nae^2}{8\pi\varepsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1)$$

式中:  $N$  为晶体中所含原子数;  $a$  为仅与晶体结构有关的常数;  $e$  为电子电荷;  $\varepsilon_0$  为真空介电常数;  $R_0$  为最近邻离子间距;  $n$  是和晶体有关的常数。由于 Sr<sup>2+</sup> 离子半径 (0.113 nm) 较 Ca<sup>2+</sup> 离子半径 (0.099 nm) 大, Sr<sup>2+</sup>取代 Ca<sup>2+</sup>掺入磷灰石后产生晶格膨胀, 并降低晶体结合能, 而削弱其晶体的结构稳定性, 高温下易发生分解。掺锶磷灰石的溶解性优于纯磷灰石, 可能也与之有关。

900 °C 时, 无论是纯磷灰石还是掺锶磷灰石均已发生分解, 且主要分解产物为理想化学计量配比的磷灰石和磷酸三钙(锶), 其化学反应过程可以表示如下:  
 $Sr_{mx}Ca_{m(10-x)}\square_{10(1-m)}(PO_4)_{(6-y)}(HPO_4)_y(OH)_{2-20(1-m)}\square_{20(1-m)}$   
 $\rightarrow (10m-9)Sr_xCa_{(10-x)}(PO_4)_{6}2(OH) +$   
 $30(1-m)Sr_{0.3x}Ca_{(3-0.3x)}(PO_4)_2 + H_2O \quad (2)$

式中,  $x, y, m$  与掺锶磷灰石的掺锶量和化学计量配比有关,  $\square$  表示氧空位。

由图 1 可以看出, 1200 °C 以上, Sr-CPC1 与 Sr-CPC2 中均出现了 CaO 或 (Ca, Sr) O 衍射峰, 而 Sr-CPC0 中没有出现此峰。这说明了式 (2) 生成的理想化学计量配比的掺锶磷灰石在 900 °C 以上继续发生分解, 不如相同化学计量配比下纯磷灰石稳定。实际上, 900 °C 以上继续升温时, 理想化学计量配比的羟基磷灰石 (HA) 的分解可以分为两个步骤: 首先是 HA 发生脱氧, 生成缺氧磷灰石 ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x\square_x$ , OHA); 当氧空位 ( $\square$ ) 累积到一定程度之后, OHA 易分解生成氧磷灰石 ( $Ca_{10}(PO_4)_6O$ , OAP), 它是一种亚稳相, 极不稳定, 很快分解生成 TCP 和 CaO。Sr<sup>2+</sup> 取代 Ca<sup>2+</sup> 掺入磷灰石, 降低了其晶体结合能, 从而也加剧了上述分解过程。相关化学反应可表示如下:



### 4 结 论

1) 同一水化制备条件下, 非理想化学计量配比掺锶磷灰石的高温热稳定性不如纯磷灰石, 且掺锶量愈多, 分解产物磷酸三钙锶中含锶量愈多, 且其相变( $\alpha$ 相 $\rightarrow\beta$ 相)温度低于纯磷酸三钙。

2) 随加热温度升高, 非理想化学计量配比掺锶磷灰石与纯磷灰石晶粒均逐渐长大, 前者晶粒形状由等轴状, 逐渐向球状、不规则形状转变, 而后者在任何温度下均呈不规则形状。1300 °C热处理后, 两种磷灰石粉末中的晶粒尺寸有大有小, 大晶粒为长大的磷灰石, 小晶粒为分解生成的磷酸三钙锶。

#### 参考文献 References

- [1] Grynpan M D. *Bone*[J], 1996, 18: 253
- [2] Johal K K, Mendoza S G, Eslalante G J I et al. *J Mater Sci: Mater Med*[J], 2002, 13: 375
- [3] Xue W C, Moore J L, Hosick H L et al. *J Biomed Mater Res*[J], 2006, 79A: 804
- [4] Chen Demin(陈德敏), Fu Yuanfei(傅远飞), Gu Guozhen(顾国珍) et al. *Chin J Biomed Eng*(中国生物医学工程学报)[J],
- 2003, 20(3): 278
- [5] Guo Dagang, Xu Kewei, Zhao Xiaoyu et al. *Biomaterials*[J], 2005, 26(19): 4073
- [6] Robinson R G, Preston D F, Schieffelbahn M et al. *JAMA*[J], 1995, 274(5): 420
- [7] Guo Dagang(郭大刚), Yue Jin(岳进), Xu Kewei(徐可为) et al. *J Inorg Mater*(无机材料学报)[J], 2005, 20(5): 1159
- [8] Hench L L, Polak J M. *Science*[J], 2002, 295: 1014
- [9] Zhou J M. *Mater Sci: Mater Med*[J], 1993, (4): 83
- [10] Adolfsson E, Hermansson L. *Mater Sci*[J], 2000, 35: 5719
- [11] Xiao Xiufeng(肖秀峰), Liu Rongfang(刘榕芳), Zheng Yangzeng(郑杨曾) et al. *Chin Ceram Soc*(硅酸盐学报)[J], 2004, 32(6): 728
- [12] Guo Dagang(郭大刚), Xu Kewei(徐可为), Han Yong(憨勇). *Rare Metal Mater & Eng*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(3): 379
- [13] Leroux L, Lacout J L. *J Mater Res*[J], 2001, 16: 171
- [14] Curzou M E J. *J Dent Res*[J], 1970, (49): 526
- [15] Blake G M. *J Nucl Med*[J], 1986, 27: 1030

## Thermal Stability of Nonstoichiometric Strontium-Incorporated Hydroxyapatite Synthesized with a Hydration Process

Yue Jin<sup>1</sup>, Guo Dagang<sup>2</sup>, Xu Kewei<sup>2</sup>, Mao Tianqiu<sup>1</sup>

(1. Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China)

(2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Several strontium-incorporated nonstoichiometric hydroxyapatites with different contents of strontium were synthesized with a hydration process. Their phase structures, chemical compositions and grain sizes and morphologies were investigated by using XRD, FTIR and TEM to study their thermal ability at various firing temperatures. Results show that the incorporation of strontium into hydroxyapatite crystal by replacing equivalent calcium decreases its thermal stability under a given hydration condition and a same molar ratio of (Ca+Sr)/P. The decomposed product is the mixed calcium strontium phosphate ((Ca, Sr)<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), whose decomposing temperature is lower than that of pure tricalcium phosphate. The more the content of strontium in place of calcium in hydroxyapatite is, the larger the amount of strontium incorporated into the crystal lattice of tricalcium strontium phosphate is. At elevated firing temperatures, the grains of strontium-incorporated hydroxyapatites and pure hydroxyapatite grow up gradually. However, below 1200 °C, the grains of the former hydroxyapatite basically keep an equi-axed SrHA while those of the latter become irregular. At 1300 °C, both hydroxyapatites are mainly composed of larger grains and few of small ones. The former is a grown apatite with irregular morphology and the latter is a decomposed mixed calcium phosphate or tricalcium strontium phosphate with spheric morphology.

**Key words:** hydroxyapatite; strontium; thermal stability; bioceramics

**Biography:** Yue Jin, Candidate for Ph. D., Department of Oral-Maxillofacial Surgery, Stomatological College, Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, P. R. China, Tel: 0086-29-84776105, E-mail: jinrey@sina.com