

电诱导牙釉质表面羟基磷灰石涂层形成的研究

廖颖敏^{1,2} 冯祖德^{*1} 雷彩霞¹

(¹ 厦门大学材料学院, 厦门 361005)

(² 厦门大学嘉庚学院环境科学与工程系, 漳州 363105)

摘要: 以含 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 NaNO_3 组成的溶液作为电解液, 在人牙釉质表面电诱导制备了羟基磷灰石(HA)涂层。应用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDS)对形成涂层后的牙釉质样品进行分析和表征, 研究了电解液初始 pH 值、电流密度和温度的变化对涂层的组成、结构和形貌的影响。研究结果表明这些因素对涂层的组分(HA)没有显著影响, 而对涂层中 HA 晶体 c 轴的择优取向度的影响则较显著。当控制电解液的初始 pH 值为 6、电流密度为 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、温度为 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 的时候, 涂层中 HA 晶体沿 c 轴方向择优取向生长, 且择优取向度和牙釉柱的 HA 较为接近。

关键词: 电化学; 牙釉质; 羟基磷灰石(HA); 涂层

中图分类号: O614 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)07-1187-07

Preparation of Hydroxyapatite Coatings on Enamel by Electrochemical Technique

LIAO Ying-Min^{1,2} FENG Zu-De^{*1} LEI Cai-Xia¹

(¹ College of Materials, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005)

(² Department of Environmental Science and Engineering, College of Tan Kah Kee, Xiamen University, Zhangzhou, Fujian 363105)

Abstract: Hydroxyapatite (HA) coatings were successfully prepared on human enamel surfaces by electrochemical technique with the electrolyte of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and NaNO_3 . Their crystal structures were analyzed by X-ray powder diffraction (XRD). Also, their surface morphologies were investigated by scanning electron microscopy (SEM). In addition, the chemical composition of the coatings were analyzed by an energy dispersion spectroscopy (EDS) attached to SEM. The formation of the coating was studied with particular emphasis on the effects of the process parameters such as the initial pH values of the electrolyte, the current density, and the temperature. The results showed that the process parameters had no significant influence on the composition of the coatings, which was determined as HA. But the degree of preferential orientation of c -axis of HA was great influenced by them. The HA crystals preferentially grew along the c -axis when the initial pH was 6.00 at $55 \text{ }^\circ\text{C}$ with the current density of $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. And the degree of preferential orientation implied a similar value to the natural enamel crystals.

Key words: electrochemical technique; enamel; hydroxyapatite(HA); coatings

近年来, 众多学者认为龋病的发生不是一个简单的持续的脱矿过程, 而是脱矿和再矿化的连续的动力学过程, 受到全身和局部各种因素的影响。同样地, Anderson 等^[1]认为早期龋形成是多因素作用的结果, 其中之一就是菌斑釉质界面的离子运动。

当早期龋形成时, “相对”完整的表层中也存在着釉质的结构破坏, 从表到内有许多微小通道, 使脱矿过程中矿物质能内外扩散, 这些微小通道互相连通构成网络系统。表面釉质内产生的小孔隙直径约 $0.1\sim 0.5 \mu\text{m}$, 这种晶体间的小孔隙对酸扩散、矿物质

收稿日期: 2009-03-23。收修改稿日期: 2009-05-16。

国家自然科学基金(No.30470434), 卫生部科学研究基金(No.WKJ2008-2-54)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zdfeng@xmu.edu.cn, Tel: +860592-2181538

第一作者: 廖颖敏, 女, 29 岁, 博士, 讲师; 研究方向: 材料化学。

的进出提供通道的同时,也为抗龋物质的扩散进入提供了条件,因此龋损的早期是施行龋病防治的有效阶段。

由于使用含氟化物等特殊药物涂布牙釉质表面虽能起到修复和预防早期龋病的作用^[2,3],但是氟的毒副作用也屡见报道^[4];且利用这种方法进行修复所需的时间相当长(一般每天需治疗 1 h,连续 7 d 以上),所以很不适用于临床治疗。尽管水热法可以缩短牙釉质早期龋修复的时间^[5],但是反应要求在 121 °C, 202.6 kPa 下进行,这种修复方法根本无法应用于临床。为了克服涂覆型药物长时间和水热法温度高而不能用于临床的不足,本课题组已经在 55 °C、电流密度为 0.5 mA·cm⁻² 的条件下,仅用 1 h 就成功在牙釉质表面电诱导制备出厚度为 1~10 μm,并且能和牙釉质结合紧密的羟基磷灰石(HA)涂层^[6],对早期釉质龋进行了较好的修复。

大量关于医用金属表面制备 HA 涂层应用于生物医用材料领域的研究表明温度、电流密度、时间、电解质体系的 pH 值、电解液的浓度等都会不同程度地影响电极/溶液界面的化学环境,最终决定了涂层的组分和性能等。Vijayarayhavan 和 Bensalem^[7]研究发现,当基体为 α-Ti,沉积温度为 55 °C 时,涂层由 HA 和二水磷酸钙组成;沉积温度为 25 °C 时,涂层由二水磷酸钙组成。1998 年,Shirkhanzadeh^[8]配制不同浓度的硝酸钙和磷酸二氢铵的混合液,控制阴极电压为 -1.4 V,在 85 °C 时将 pH 值调节到与人体体液的 pH 值相近,2 h 后即可在阴极上直接得到纳米级 HA。张建民等^[9-12]系统研究了电流密度、阴极电位及温度对磷酸钙盐沉积层的组成、结构和表面形貌等特征的影响。以 Ti-6Al-4V 合金为基体,0.042 mol·L⁻¹ 硝酸钙和 0.025 mol·L⁻¹ 磷酸二氢铵的混合液作为电解液,调节 pH 值为 4.4,当其它条件相同时,低温(25 °C)沉积得到的沉积层比高温(60 °C)得到的沉积层的质量小但结构致密,结合力好;当电流密度小或阴极电压小时,形成的沉积层孔径较小,表面均匀;而当电流密度大或阴极电压大时,沉积层表面粗糙、结构疏松。此外,当采用 0.02~0.10 mol·L⁻¹ 硝酸钙和 0.1~0.2 mol·L⁻¹ 磷酸二氢铵的混合液为电解液,将溶液中 Ca/P(钙元素与磷元素的原子百分含量比)调节为 1.3,pH 值为 4.0,在各种电压及电解液温度下,沉积 80 min 可得到磷酸钙盐涂层^[13,14]。结果表明,电压和电解液温度与表层晶体形核长大形式有关;在低温

高压条件下,沉积过程以晶体长大为主,涂层薄而致密;在高温低压条件下,沉积过程以晶体形核为主,涂层厚而疏松。

因而本文在牙釉质表面成功电诱导制备出厚度为 1~10 μm,并且能和牙釉质结合紧密的羟基磷灰石(HA)涂层^[6]的基础上,主要针对不同的电解液初始 pH 值,在不同的温度和电流密度条件下进行隔离实验,从而来确定其影响效果,以期探明这些参量与涂层组成、结构、形貌等物性的对应关系,为 HA 涂层在牙釉质表面的电诱导可控制备提供理论指导,同时亦为电诱导制备 HA 涂层的动力学的研究以及机理探讨提供实验佐证。

1 实验部分

1.1 涂层的制备

本实验中所采用的牙釉质样品来自于厦门口腔医院,均为无明显龋坏的健康人牙齿。牙齿样品经过一定的预处理后得到早期釉质龋,并在自建的电诱导体系中进行电诱导实验^[6]。本实验均采用阴极恒电流模式,电诱导处理时间控制在 1 h,电解质溶液由 4.175×10⁻⁴ mol·L⁻¹ Ca(NO₃)₂, 2.4×10⁻⁴ mol·L⁻¹ NH₄H₂PO₄, 以及 0.1 mol·L⁻¹ NaNO₃ 组成,其初始 pH 值在 6~12 的范围内调整,温度控制在 37~85 °C,电流密度则控制在 0.01~10 mA·cm⁻²。

1.2 涂层的测试

涂层的物相组成主要借助 X'PertX 射线衍射仪(X'pert PRO, Panalytical, Netherlands)进行表征。其中 X 射线衍射分析的实验参数为:Cu Kα, λ=0.154 05 nm, 40 kV, 30 mA, 步长为 0.008°, 每步所需的时间为 0.021 7 s, 测量的角度范围为 20°~80°;测试程序采用薄膜测试程序,入射角定为 0.2°。涂层的表面形貌则采用扫描电镜(ESEM-TMP, XL30, Philips-FEI, Holland)进行观测,加速电压 20.0 kV,并用其配套的能谱仪(EDS, Oxford INCA300, England)对涂层的化学组分进行分析。用上海精密仪器厂产的精密分析天平(精度为 0.000 1 g)对涂层形成前后的样品进行称量,利用差值法求出涂层的质量,并计算单位面积内涂层的形成量。

2 结果与讨论

2.1 电解液的初始 pH 值的影响

图 1 和图 2 分别为阴极恒电流模式下,当电解液的初始 pH 值为 6 时,在电流密度 $i=0.5$ mA·

cm⁻²、温度为 55 °C 下电诱导 1 h 后在牙釉质样品表面形成涂层后的 SEM 图和对应的 EDS 图。从图 1 可以看出涂层表面由纳米晶组成,而从图 2 可以看出涂层中含有钙(Ca)、氧(O)、磷(P)元素,EDS 表征数据显示涂层中 Ca/P 约为 1.66,与羟基磷灰石中 Ca/P 的理论值(1.67)基本一致。当电解液的初始 pH 值改变为 8,10 和 12 的时候,涂层的 SEM 图没有太大差别,说明 pH 值对涂层的表面形貌没有显著的影响;而 EDS 表征结果所得的 Ca/P 与 1.67 相近。

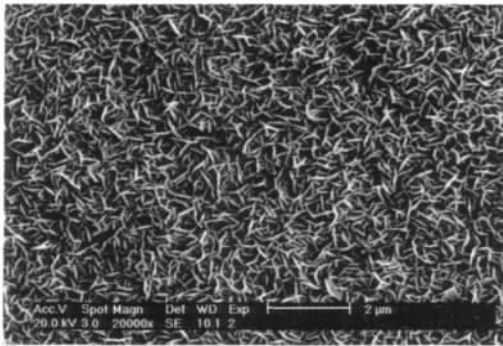


图 1 涂层的 SEM 图

Fig.1 SEM image of the coatings

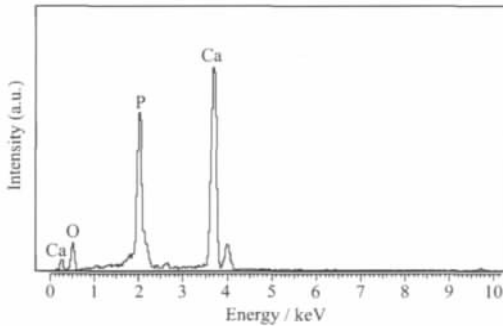


图 2 涂层的 EDS 图

Fig.2 EDS spectrum of the coatings

尽管基底(牙釉质)对于涂层的 XRD 图(图 3)有一定的影响,但表征结果同样可以说明涂层的主要物相都是相同的,综合考虑能谱分析的结果可判定是 HA,同时发现图 3(b)~(e)涂层 XRD 图的(002)和

(004)晶面衍射峰的相对强度较图 3(a)人牙釉质样品的 XRD 峰线中的相应谱峰存在不同程度的增强。

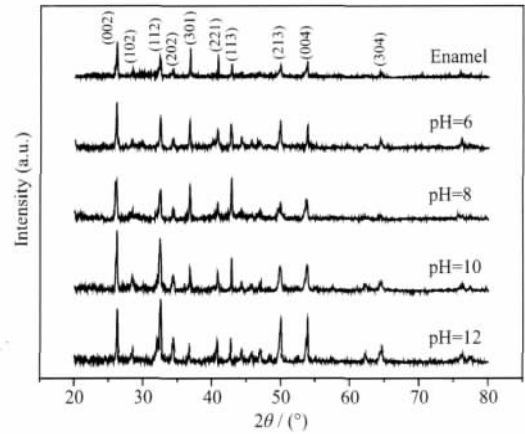


图 3 在不同 pH 值电解液中形成涂层的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the coatings formed at different initial pH values of electrolyte

为了计算出在不同 pH 值的电解液中电诱导形成 HA 涂层 *c* 轴的择优取向度,定义 *c* 轴方向的择优相对强度 $I_{(002)R}$ 和 $I_{(004)R}$ 分别为(002)和(004)晶面峰的强度与标准粉末衍射卡片的三大强峰相应的(211)、(112)和(300)晶面衍射峰强度之和的比值,即

$$I_{(002)R} = \frac{I_{(002)}}{I_{(211)} + I_{(112)} + I_{(300)}}$$

$$I_{(004)R} = \frac{I_{(004)}}{I_{(211)} + I_{(112)} + I_{(300)}}$$

则由 HA 的标准卡片 PDF No.09-0432 中的数据计算得到(002)晶面和(004)晶面的标准的择优相对强度分别为 $I'_{sR}=0.182$ 和 $I''_{sR}=0.091$;同时定义 *c* 轴方向择优度:

$$P_{(002)} = \frac{I_{(002)R} - I'_{sR}}{I'_{sR}}$$

$$P_{(004)} = \frac{I_{(004)R} - I''_{sR}}{I''_{sR}}$$

由此计算出电解液初始 pH 值对 HA 涂层 *c* 轴择优取向度的影响见表 1。从表中数据可以发现,随

表 1 电解液初始 pH 值对 HA 涂层 *c* 轴择优取向的影响

Table 1 Effect of electrolyte's initial pH values on *c*-axis preferred orientation of HA coatings

Sample	$I_{(002)}$	$I_{(004)}$	$I_{(211)}$	$I_{(112)}$	$I_{(300)}$	$I_{(002)R}$	$I_{(004)R}$	$P_{(002)}$	$P_{(004)}$
Criterion	40	20	100	60	60	$I'_{sR}=0.182$	$I''_{sR}=0.091$	0	0
Enamel	60	26	11	34	5	1.2	0.52	5.593	4.714
pH=6	82	33	8	52	5	1.262	0.507	5.934	4.571
pH=8	6	3	10	51	5	1	0.5	4.495	4.495
pH=10	101	56	19	89	12	0.842	0.467	3.626	4.132
pH=12	92	75	43	108	12	0.564	0.46	2.099	4.055

随着电解液 pH 值的增大, $P_{(002)}$ 和 $P_{(004)}$ 都呈现递减的趋势($P_{(002)}$ 的递减程度相比于 $P_{(004)}$ 稍大), 说明电诱导制备的涂层在 c 轴方向具有一定的择优取向度, 但随着电解液 pH 值的增大, 择优取向度略有降低; 当 pH 为 6 的时候, 涂层中 HA 晶体 c 轴方向择优取向度和牙釉柱的 HA 较为接近, 从而可以在一定程度上说明, 此时 HA 沿着牙釉质中原有的 HA 的(002)晶面外延生长。

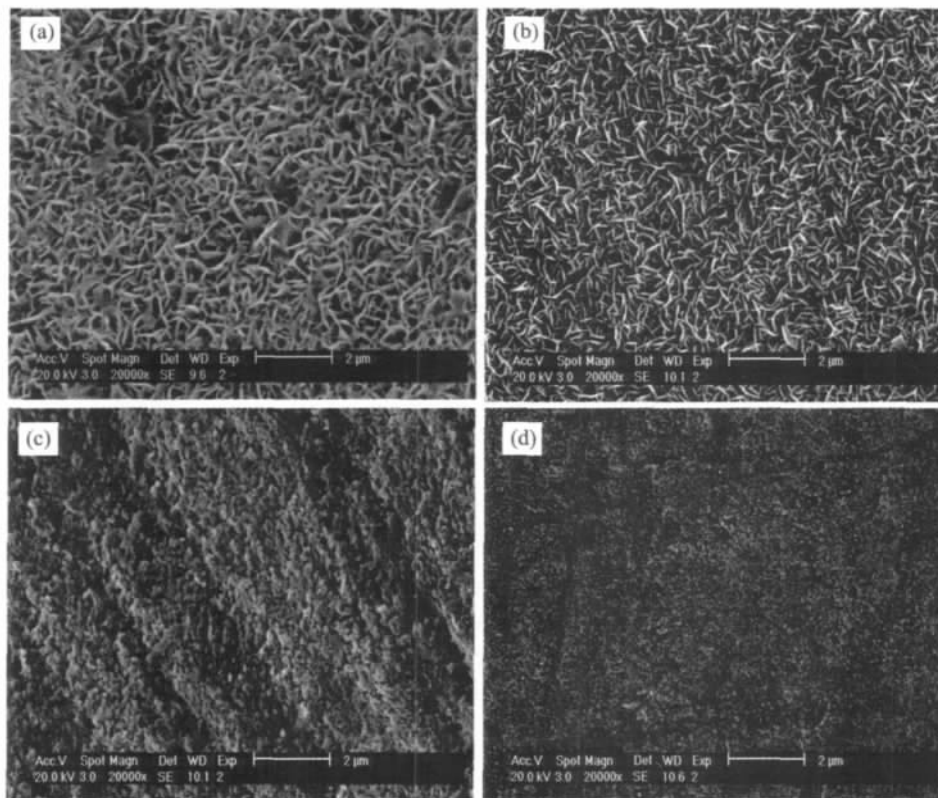
2.2 电流密度的影响

图 4 为在不同电流密度诱导下形成 HA 涂层的 SEM 图。从图 4(b)~(d) 可以看出当电流密度变大以后, 表面变得很平坦, 釉柱形貌消失, 表面致密化。表 2 是对应于图 4 所做的扫描电镜 EDS 表征后的数据。数据显示, 涂层中 Ca/P 的值均与 HA 中 Ca/P 的值(1.67)相近。

图 5 为阴极恒电流模式 (电解液初始 pH 值为 6), 温度为 55 °C 下, 分别在 $i=0.01 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $i=0.05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $i=0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $i=0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $i=1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $i=2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $i=5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $i=10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 8 个不同的电流密度下, 电诱导 1 h 后牙釉质样品

表面涂层的 XRD 图。对照 HA 的标准卡片 PDF No. 09-0432 以及 EDS 表征结果(表 2)可确定涂层的主要成分还是 HA 晶体, 而(002)晶面衍射峰的相对强度的变化说明 HA 晶体在形成涂层的过程中的择优取向度发生了一定的变化。

对图 5 进行分析和计算得到电流密度对 HA 涂层 c 轴择优取向度的影响如表 3 所示。从表中数据可以发现, 随着电流密度的增大, HA 涂层的(002)晶面的择优取向越加明显。此外, 当电流密度为 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, $P_{(002)}$ 为 5.934 接近空白牙釉质样品的 $P_{(002)}$ 值(5.593), 说明在此条件下可以对早期釉质龋进行较有效的修复。当电流密度小于 $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, $P_{(002)}$ 随着电流密度的增大较快, 说明(002)晶面的衍射峰显著增强并明显抑制了其他峰的强度, 择优取向生长明显; 而当电流密度大于 $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, (002)晶面依然是最强峰, $P_{(002)}$ 值增大较慢, 可能是由于在这个电流密度下, HA 晶体同时向其他晶向生长, 使得涂层的表面开始致密化, 这可以从 SEM 图(图 4)中得到印证。同时, 从电流密度对牙釉质表面 HA 涂层形成量的影响图(图 6)中可以看出, 随着电



(a) $0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 48 h; (b) $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 1 h; (c) $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 1 h; (d) $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 1 h

图 4 在不同电流密度诱导下形成 HA 涂层的 SEM 图

Fig.4 SEM images of the HA coatings formed at different current density

表 2 在不同电流密度诱导下形成 HA 涂层的能谱测试分析

Table 2 EDS analysis of the HA coatings formed at different current density

Current density / ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Element	At / %	Ca/P
0	Ca K	37.71	1.65
	P K	22.82	
0.5	Ca K	36.55	1.66
	P K	22.02	
2.5	Ca K	35.13	1.64
	P K	21.42	
10	Ca K	36.92	1.65
	P K	22.38	

流密度的增加,牙釉质表面单位面积的 HA 涂层形成量线性增加。

另外一个令人感兴趣的发现是关于早期牙釉质龋的修复速度。按照先前的实验结果发现采用重碳酸盐溶液对牙釉质龋进行修复需要 9 d(216 h)^[15]。Busch^[16]从生物矿化的思想出发,利用明胶(胶原蛋白的一种水解产物)作为有机基质控制氟基磷灰石晶体的形核与生长,借用双扩散技术,一天内可直接在牙釉质表面制备出的类似牙釉质的具有定向排列的氟基磷灰石涂层,虽可达到较好的修复效果,但厚度仅为 500 nm。然而,本研究中采用电化学方法对人牙釉质进行处理只需要 1 h 就可以得到 2 μm 厚的 HA 涂层^[6],而用浸泡法则需要 2 d,表面形貌和电诱导 1 h 后的相同(图 4(a)和图 4(b))。那是因为电场的控制下, Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 离子的定向运动随

着氢气释放量的增大而加快。

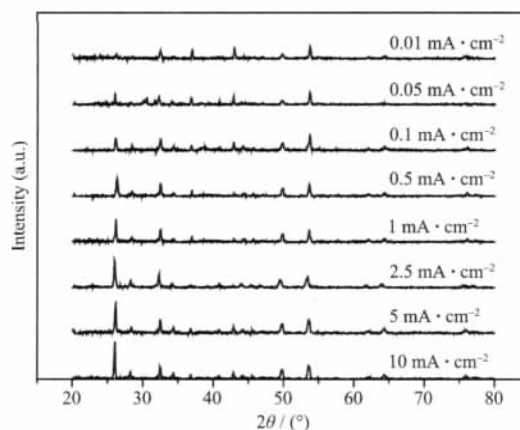


图 5 在不同电流密度诱导下形成涂层的 XRD 图
Fig.5 XRD patterns of the coatings formed at different current density

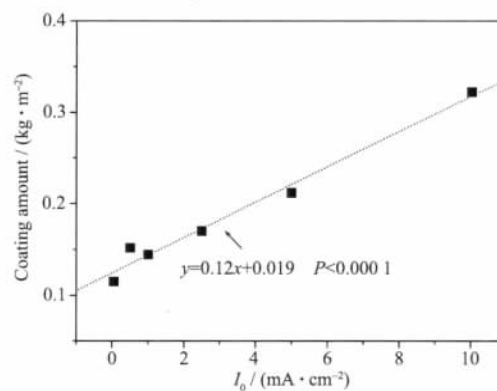


图 6 电流密度对 HA 涂层形成量的影响
Fig.6 Effect of current density on the HA coating amount ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$)

表 3 电流密度对 HA 涂层 c 轴择优取向的影响

Table 3 Effect of current density on c-axis preferred orientation of HA coatings

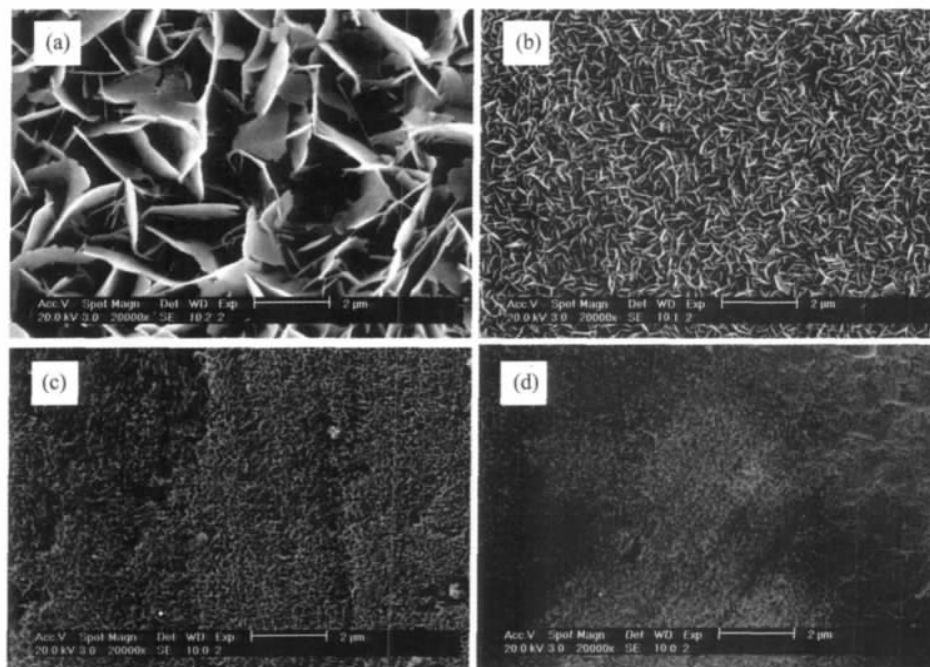
Sample	$I_{(002)}$	$I_{(211)}$	$I_{(112)}$	$I_{(300)}$	$I_{(002)R}$	$P_{(002)}$
Criterion	40	100	60	60	$I'_{002}=0.182$	0
Enamel	60	11	34	5	1.200	5.593
$i=0.01 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	25	7	35	11	0.472	1.593
$i=0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	49	5	45	13	0.778	3.275
$i=0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	69	7	64	8	0.873	3.797
$i=0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	82	8	52	5	1.262	5.934
$i=1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	125	8	68	15	1.374	6.549
$i=2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	152	9	75	24	1.407	6.731
$i=5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	169	11	65	22	1.724	8.473
$i=10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	206	12	65	24	2.040	10.209

2.3 温度的影响

前面的实验结果表明,当控制电解液的初始 pH 值为 6、电流密度为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,电诱导牙釉

质表面形成的 HA 涂层中 HA 的择优取向度与空白牙釉质表面的 HA 接近,在一定程度上可对早期釉质龋进行较为有效的修复,因而在此条件下研究温

度对牙釉质表面 HA 涂层的影响。图 7 为在不同温度条件下电诱导形成 HA 涂层的 SEM 图。图中显示随着温度的升高,牙釉质样品表面也越来越致密。



(a) 37 °C; (b) 55 °C; (c) 70 °C; (d) 85 °C

图 7 在不同温度条件下形成 HA 涂层的 SEM 图

Fig.7 SEM images of the HA coatings formed at different temperature

表 4 在不同温度诱导下形成 HA 涂层的能谱测试分析

Table 4 EDS analysis of the HA coatings formed at different temperature

Temperature / °C	Element	At / %	Ca/P
37	Ca K	35.79	1.64
	P K	21.82	
55	Ca K	36.55	1.66
	P K	22.02	
70	Ca K	38.45	1.65
	P K	23.30	
85	Ca K	37.88	1.65
	P K	22.96	

图 8 显示了在恒电流模式(电流密度 $i=0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电解液 pH 值为 6)下,分别在 37、55、70 和 85 °C 下电诱导 1 h,牙釉质样品表面形成涂层后的 XRD 图。除去基底(牙釉质)对于涂层的 XRD 图的影响并对照 HA 的标准卡片 PDF No.09-0432 以及 EDS 表征(表 4)可确定涂层的主要成分是 HA 晶体。

利用 Scherrer 公式对所得的 XRD 图进行分析,发现随着温度的升高,HA 晶粒尺寸单调减小(表 5)。

表 4 是对应于图 7 所做的扫描电镜 EDS 表征后的数据。数据显示,涂层中 Ca/P 的值均与 HA 中 Ca/P 的值(1.67)相近。

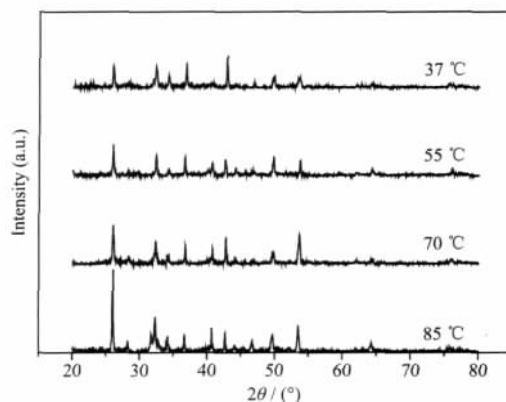


图 8 在不同温度条件下形成涂层的 XRD 图

Fig.8 XRD patterns of the coatings formed at different temperature

同时图 8 中(002)和(004)晶面衍射峰的相对强度的增强变化显示了 HA 电诱导沉积过程的择优取向生长,通过计算得到温度对 HA 涂层中晶体沿 c 轴择优取向度的影响(表 5)。从表 5 中的数据可以发现,随着电化学处理温度的升高, $P_{(002)}$ 呈现增大的趋势,而在 55 °C 前增大的幅度较大,而后变小;且当温度为 55 °C 时, $P_{(002)}$ 为 5.934 接近空白牙釉质样品的 $P_{(002)}$

表 5 温度对 HA 涂层 c 轴择优取向和晶粒尺寸的影响Table 5 Effect of temperature on c -axis preferred orientation and grain size of HA coatings

Sample	$I_{(002)}$	$I_{(004)}$	$I_{(211)}$	$I_{(112)}$	$I_{(300)}$	$I'_{(002)R}$	$I''_{(004)R}$	$P_{(002)}$	$P_{(004)}$	Grain Size / nm
Criterion	40	20	100	60	60	$I'_{(002)R}=0.182$	$I''_{(004)R}=0.091$	0	0	—
37 °C	54	26	8	55	11	0.730	0.351	3.011	2.857	55.6
55 °C	82	35	8	52	5	1.262	0.538	5.934	4.912	42.1
70 °C	99	77	12	57	8	1.286	1.000	6.066	9.989	33.0
85 °C	208	74	43	88	24	1.342	0.477	6.374	4.242	30.0

值(5.593),说明在 55 °C 为最佳的反应温度;对于 $P_{(004)}$ 则是随着电化学处理温度的升高呈现先增大后减小的趋势,在 70 °C 时, $P_{(004)}$ 达到最大值为 9.989,参照空白样品的 $P_{(004)}$ 值(4.714),认为 $P_{(004)}$ 能达到 4 以上已经达到天然牙釉质中 HA 晶体的 $P_{(004)}$ 值,因此在 55 °C 电诱导 HA 涂层的形成可对早期釉质龋进行较为有效的修复。此外,表 5 显示了涂层中 HA 晶粒尺寸随着温度的升高而变小,可能是由于 HA 的形核速度随着温度的升高而加快,因此形成了致密的涂层表面形貌(图 7)。同时发现牙釉质表面 HA 涂层的质量随着温度的升高而线性增大(图 9)。

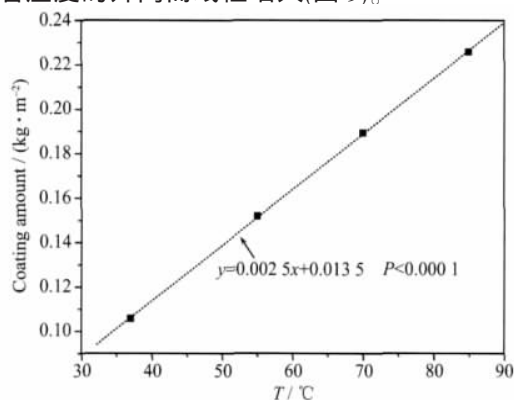


图 9 温度对 HA 涂层形成量的影响

Fig.9 Effect of temperature on the HA coating amount ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$)

3 结 论

通过对电诱导牙釉质表面 HA 涂层形成的主要影响因素的研究,发现电场能加速涂层的形成;电解液的初始 pH 值、电流密度和温度对涂层的表面形貌没有显著影响,且涂层的成分都是 HA;随着电流密度和温度的增大,涂层中 HA 晶粒单调减小,表面变得平整致密,单位面积的涂层质量呈线性增加。于此同时,随电流密度的增大,HA 晶体 c 轴择优取向度增大;随着电化学处理温度的升高,(002)晶面的择优取向度呈现先增大后减小的趋势;随着电解液 pH 值的增大,HA 晶体 c 轴择优取向度降

低。当电解液初始 pH 值为 6,电流密度为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,温度为 55 °C 的时候,涂层中 HA 晶体 c 轴方向择优取向度和牙釉柱的 HA 较为接近,在一定程度上说明 HA 沿着牙釉质中原有的 HA 的(002)晶面外延生长,对有效防治早期釉质龋具有重要意义。

参考文献:

- [1] Anderson P, Davis G R. *Caries Res.*, **1996**,**30**(3):394~399
- [2] Hellwing E, Lussi A. *Caries Res.*, **2001**,**35**(supple 1):57~59
- [3] Onuma K, Yamagishi K, Oyane A. *J. Crystal Growth*, **2005**, **282**:199~207
- [4] Lalumandier J A, Rozier R G. *Pediatr. Dent.*, **1995**,**17**(1):19~25
- [5] Chen H F, Tang Z Y, Liu J, et al. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**(14):1846~1851
- [6] Liao Y M, Feng Z D, Li S W. *Thin Solid Films*, **2008**,**516**:6145~6150
- [7] Vijayaraghavan T V, Bensalem A. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1994**, **13**:1782~1785
- [8] Shirkhazadeh M. *J. Mater. Sci.-Mater. Med.*, **1998**,**9**(2):67~72
- [9] ZHANG Jian-Min(张建民), LIN Chang-Jian(林昌健), FENG Zu-De(冯祖德), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1997**,**18**(6):961~962
- [10] Zhang J M, Lin C J, Feng Z D, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1998**,**452**(2):235~240
- [11] ZHANG Jian-Min(张建民), LIN Chang-Jian(林昌健), FENG Zu-De(冯祖德), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **1998**,**14**(8):698~703
- [12] Zhang J M, Lin C J, Feng Z D, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1998**,**17**(13):1077~1079
- [13] LIU Fang(刘芳), LI Zhi-You(李志友), ZHOU Ke-Chao(周科朝), et al. *J. Cent. South Univ. Tech.(Natural Science)(Zhongnan Daxue Xuebao(Ziran Kexueban))*, **2002**,**33**(1):63~66
- [14] LIU Fang(刘芳), ZHOU Ke-Chao(周科朝), HUANG Bo-Yun(黄伯云), et al. *Mater. Review(Cailiao Daobao)*, **2002**, **16**(3):38~40
- [15] Tanaka K, Iijima Y. *J. Dent.*, **2001**,**29**(6):421~426
- [16] Busch S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**(11):1428~1431