



# 中华人民共和国国家标准

GB 23101.2—XXXX

代替 GB 23101.2-2008

## 外科植入物 羟基磷灰石 第2部分：羟基磷 灰石热喷涂涂层

Implants for surgery-Hydroxyapatite-Part2:Thermally sprayed coatings of  
hydroxyapatite

(ISO 13779-2:2018, MOD)

(征求意见稿)

(本草案完成时间：2024.7)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局  
国家标准化管理委员会 发布

## 目 次

前言 .....	II
引言 .....	IV
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 涂层制备 .....	2
5 要求 .....	2
6 测试报告 .....	4
附录 A（资料性） 其他可能的表征测试 .....	5
附录 B（资料性） 杂质结晶相含量限值的比较 .....	6
参考文献 .....	8

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件是《外科植入物 羟基磷灰石》的第2部分。《外科植入物 羟基磷灰石》已经发布了以下部分：

- 第1部分：羟基磷灰石陶瓷；
- 第2部分：羟基磷灰石热喷涂涂层；
- 第3部分：结晶度和相纯度的化学分析和表征；
- 第4部分：涂层粘结强度的测定；
- 第6部分：粉末。

本文件代替GB 23101.2-2008《外科植入物 羟基磷灰石 第2部分：羟基磷灰石涂层》，与GB 23101.2-2008相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 更改了范围的内容（见第1章），明确了文件适用于热喷涂工艺形成的羟基磷灰石涂层；
- 增加了涂层制备的要求（见第4章）；
- 更改了钙磷原子比的要求（见5.2，2008年版4.1）；
- 更改了微量元素的要求（见5.3，2008年版4.2）；
- 更改了杂质结晶相含量的要求（见5.4，2008年版4.3）；
- 增加了结晶度的要求（见5.5）；
- 增加了形态学的要求（见5.6）；
- 更改了涂层强度的要求（见5.7，2008年版4.4）；
- 增加了测试方法精确度（见5.8）；
- 增加了测试报告的要求（见第6章）；
- 增加了其他可能的表征测试（见附录A）；
- 增加了杂质结晶相含量限值的比较（见附录B）；

本文件修改采用ISO 13779-2:2018《外科植入物 羟基磷灰石 第2部分：羟基磷灰石热喷涂涂层》。

本文件与ISO 13779-2:2018的技术差异及其原因如下：

- 用规范性引用的GB/T 10610代替了ISO 4288（见附录5.6），以适应我国的技术条件，提高可操作性；
- 用规范性引用的GB/T 16886.1代替了ISO 10993-1（见5.3），以适应我国的技术条件，提高可操作性；
- 用规范性引用的GB/T 23101.3代替了ISO 13779-3（见第3章、5.2~5.5、5.8、附录B），以适应我国的技术条件，提高可操作性；
- 用规范性引用的GB/T 23101.4代替了ISO 13779-4（见5.7），以适应我国的技术条件，提高可操作性；
- 用规范性引用的YY/T 0988.12代替了ASTM F1044（见5.7），以适应我国的技术条件，提高可操作性；
- 用规范性引用的YY/T 0988.14代替了ASTM F1854（见5.5、5.6、5.7），以适应我国的技术条件，提高可操作性。

本文件做了下列编辑性改动：

- 用资料性引用的 YY/T 0988.13 代替了 ASTM F1160（见 5.7、附录 A.4），以适应我国的技术条件，提高可操作性；
- 用资料性引用的 YY/T 1640 代替了 ASTM F1926（见附录 A.2），以适应我国的技术条件，提高可操作性。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由国家药品监督管理局提出并归口。

本文件历次版本发布情况为：

- 2008 年首次发布为 GB 23101.2-2008；
- 本次为第一次修订。

## 引 言

羟基磷灰石作为一种骨修复材料，在外科植入物中的应用十分广泛。

GB (GB/T) 23101《外科植入物 羟基磷灰石》系列标准提供了羟基磷灰石陶瓷、羟基磷灰石热喷涂涂层、羟基磷灰石粉末的性能要求及相关试验方法。

GB (GB/T) 23101已发布5个部分，包括：

- 第1部分：羟基磷灰石陶瓷，旨在规范用作外科植入物的羟基磷灰石陶瓷的要求；
- 第2部分：羟基磷灰石热喷涂涂层，旨在规范用于金属外科植入物的单层热喷涂羟基磷灰石涂层的要求；
- 第3部分：结晶度和相纯度的化学分析和表征，旨在提供羟基磷灰石材料，包括粉末、涂层或陶瓷的化学分析、结晶度和相组成评估的测定方法；
- 第4部分：涂层粘结强度的测定，旨在提供羟基磷灰石涂层粘结强度的测量方法；
- 第6部分：粉末，旨在规范羟基磷灰石粉末原材料的要求。

目前已知的外科植入物材料中还没有一种被证明对人体完全无毒副作用。但是GB (GB/T) 23101所涉及的材料在长期临床应用中表明，如果材料使用适当，其预期的生物学反应水平可以接受。

羟基磷灰石涂层的生物学反应已被临床使用历史记录和实验室研究所证实。

# 外科植入物 羟基磷灰石 第2部分：羟基磷灰石热喷涂涂层

## 1 范围

本文件规定了用于金属外科植入物的单层热喷涂羟基磷灰石涂层的要求。

这些测试旨在描述材料的特性。

注1：对于厚度小于50 $\mu\text{m}$ 的薄涂层，本文件中的一些测试方法在不进行改良的情况下可能难以实施。

注2：双涂层（由下层金属涂层和上层羟基磷灰石涂层组成）的羟基磷灰石层要求可遵循本文件；但是本文件中涉及的测试方法不适用于双涂层。如果双涂层中羟基磷灰石层借鉴了本文件的要求，则可能需要考虑单层测试样品代表双涂层植入物的合理性。

本文件不适用于用玻璃、玻璃陶瓷、 $\alpha$ -和 $\beta$ -磷酸三钙、双相磷酸钙或其他形式的磷酸钙制作的涂层。

注3：尽管本文件中的要求旨在作为羟基磷灰石热喷涂涂层的规范，但可能需要建立常规控制程序，规定控制测试及其时间间隔，以确保涂层的特性保持在规定的限制范围内。

注4：本文件重点关注羟基磷灰石的等离子热喷涂涂层。可用本文件来表征羟基磷灰石的其他热喷涂涂层。但无临床使用历史记录的热喷涂涂层可能存在不同风险，并且，除本文件中规定的表征项外，可能需要额外表征项。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 10610 产品几何技术规范（GPS）表面结构 轮廓法 评定表面结构的规则和方法（GB/T 10610-2009，ISO 4288:1996，IDT）

GB/T 16886.1 医疗器械生物学评价 第1部分：风险管理过程中的评价与试验（GB/T 16886.1-2022，ISO 10993-1:2018，IDT）

GB/T 23101.3 外科植入物 羟基磷灰石 第3部分：结晶度和相纯度的化学分析和表征（GB/T 23101.3-2023，ISO 13779-3:2018，MOD）

GB/T 23101.4 外科植入物 羟基磷灰石 第4部分：涂层粘结强度的测定（GB/T 23101.4-2023，ISO 13779-4:2018，MOD）

GB/T 23101.6 外科植入物 羟基磷灰石 第6部分：粉末（GB/T 23101.6-2022，ISO 13779-6:2015，MOD）

YY/T 0988.12 外科植入物涂层 第12部分：磷酸钙涂层和金属涂层剪切试验方法

YY/T 0988.14 外科植入物涂层 第14部分：多孔涂层体视学评价方法

## 3 术语和定义

GB/T 23101.3界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**羟基磷灰石热喷涂涂层**

通过热喷涂羟基磷灰石粉末形成的涂层

注：在本文件中，术语“涂层”和“羟基磷灰石涂层”均指“羟基磷灰石热喷涂涂层”。

## 4 涂层制备

用于羟基磷灰石热喷涂涂层的粉末应符合GB/T 23101.6。

除非制造商提供证明文件，否则所有测试样品的制备应采用与常规植入物相同的生产方法，包括初始羟基磷灰石粉末、基体材料、生产装置、基材表面制备工艺、涂层工艺参数、清洗和灭菌。

## 5 要求

### 5.1 概述

5.2~5.8规定了羟基磷灰石涂层的最低要求。

附录A.2、A.3、A.4描述的其他表征测试也可能被要求进行测试（为满足适用的国家或地区法规要求）。

注：除5.2~5.8中描述的测试外，部分监管机构可能要求开展附录A中的测试来表征羟基磷灰石涂层。

### 5.2 钙磷原子比（Ca:P）

测试前，应从基体材料上剥离涂层。

应按照GB/T 23101.3测定羟基磷灰石陶瓷涂层中的Ca:P。

Ca:P的数值应在1.61-1.76范围内。

注：Ca:P通常不受涂层厚度影响。

### 5.3 微量元素

测试前，应从基体材料上剥离涂层。化学分析所需样本量取决于所使用的化学分析技术。所用样本量应足以达到适当的定量限度。涂层剥离技术应尽可能降低涂层污染概率：应小心使用适当的工具并避免由基材颗粒造成的污染。

应按照GB/T 23101.3测定微量元素浓度和重金属含量。

羟基磷灰石涂层的特定微量元素和重金属允许的最大极限含量如表1所示。

应识别出浓度超过1000 mg/kg制造商规定的潜在微量元素。应对这些微量元素进行定量测试，如果存在浓度超过1000 mg/kg的微量元素，应按照GB/T 16886.1评估其对生物相容性和骨愈合的影响。

表1 特定微量元素的极限含量及重金属含量

微量元素	最大含量 (mg/kg)
砷	3.0
镉	5.0
汞	5.0
铅	30.0
重金属 (总计)	50.0

### 5.4 杂质结晶相

测试前，应从基体材料上剥离涂层。

应根据GB/T 23101.3的规定测定杂质结晶相含量（即杂质结晶相/羟基磷灰石结晶相）。 $\alpha$ -磷酸三钙、 $\beta$ -磷酸三钙和磷酸四钙的含量总和不应超过30.0%，同时氧化钙（CaO）含量不应超过5.0%。

注1：对于厚度超过50  $\mu\text{m}$ 的涂层，杂质结晶相含量通常不受涂层厚度的影响。

注2：附录B给出了杂质结晶相限值的理由说明。

注3：在本文件规定的可允许最大限值内， $\alpha$ -磷酸三钙、 $\beta$ -磷酸三钙和磷酸四钙含量的增加都可能提高涂层的溶解度。这种总含量的显著变化可能影响涂层的性能。

## 5.5 结晶度

测试前，应从基体材料上剥离涂层。

应按照GB/T 23101.3中所述的方法来测定结晶度。

结晶度不应低于45%。

注1：涂层结晶度受涂层厚度影响。先沉积层的结晶度低于后沉积层的结晶度。因此，在涂层厚度不高于四分之一规定厚度的涂层上进行结晶度的测量是合理的。

注2：YY/T 0988.14描述了评价涂层厚度的方法。该方法要求制备金相试样，因此，存在破坏性。然而，也存在其他如涡流或千分尺等非破坏性方法，但可能会得出不同的测试结果。

## 5.6 形态学

应尽可能评估最终器械的羟基磷灰石涂层的形态学（厚度、粗糙度和微观形貌）。如果由于器械几何结构不满足标准的要求而无法对最终器械进行形态学检验，可使用试样并应证明试样能够代表最终器械。

应按照YY/T 0988.14测定平均厚度和公差（单位为 $\mu\text{m}$ ）。本文件未规定平均厚度的接受标准。应规定植入物各表面羟基磷灰石涂层平均厚度公差的接受标准并对每种植入物进行文件记录。

应按照GB/T 10610测定粗糙度（ $R_a$ 或 $R_t$ ）（单位为 $\mu\text{m}$ ）。本文件未规定粗糙度的接受标准。应规定羟基磷灰石涂层粗糙度（ $R_a$ 或 $R_t$ ）公差的接受标准并记录。

应对羟基磷灰石涂层表面和横截面进行扫描电子显微镜（SEM）或光学显微镜观察。本文件未对本项测试规定接受标准。本项测试旨在定性表征涂层孔隙率和涂层表面轮廓。

注：可用羟基磷灰石涂层表面和横截面观察的数据来辅助评价工艺变更或比较两种不同类型的羟基磷灰石涂层。

## 5.7 涂层强度

应按照GB/T 23101.4进行静态拉伸粘结强度测试，按照YY/T 0988.12进行静态剪切粘结强度试验。如果实际应用需要同时具备抗拉伸和抗剪切性能，应进行这两项测试。

涂层平均拉伸粘结强度应不低于15 MPa，单个结果应不低于10 MPa。

注1：GB/T 23101.4给出了拉伸强度测试所需试样的数量和尺寸要求。

涂层平均剪切粘结强度应不低于15 MPa，单个结果应不低于10 MPa。

静态拉伸粘结强度和剪切粘结强度测试至少应获得10个有效结果。

涂层可能影响植入物的疲劳性能。YY/T 0988.13可用于比较基体喷涂涂层前后的疲劳性能。研究植入物的疲劳性能可能需在最终产品中进行。

注2：涂层厚度可能影响粘结强度测试结果。涂层较厚可能降低粘结强度结果。因此，在涂层厚度不低于四分之一规定厚度的涂层上进行粘结强度的测试是合理的。

注3：YY/T 0988.14描述了评价涂层厚度的方法。该方法要求制备金相试片，因此存在破坏性。然而，也存在其他如涡流或千分尺等非破坏性方法，但可能会得出不同的测试结果。

## 5.8 测试方法准确度

应确定测试方法的准确度。

注：GB/T 23101.3给出了化学分析、杂质相、结晶度和Ca：P测试方法准确度的要求。

## 6 测试报告

测试报告应至少包含下述信息：

- a) 参考的文件，即，GB 23101.2—XXXX；
- b) 测试样品信息，包括：来源、参考资料、涂层厚度、形状、接收日期；
- c) 每项测试所用的样品数量；
- d) 所用测试方法的参考文件和准确度（见 5.8）；
- e) Ca：P 结果（见 5.2）；
- f) 微量元素测试方法和结果（见 5.3）；
- g) 杂质结晶相分析结果（见 5.4）；
- h) 结晶度结果（见 5.5）；
- i) 规定的最小和最大平均厚度，以及植入物不同区域羟基磷灰石涂层平均厚度的测量结果和公差（见 5.6）；
- j) 规定的最小和最大粗糙度（ $R_a$  或  $R_t$ ），以及粗糙度（ $R_a$  或  $R_t$ ）的测试结果（见 5.6）；
- k) 羟基磷灰石涂层的扫描电子显微镜（SEM）或光学显微镜观察结果（见 5.6）；
- l) 选择静态拉伸强度测试或静态剪切强度测试的理由（见 5.7）；
- m) 涂层拉伸粘接强度或剪切强度结果，包括：每个试样的结果、平均值和标准偏差（见 5.6）；
- n) 如适用，附录 A 中所述试验的结果；
- o) 测试日期；
- p) 进行测试的实验室信息和资质。

附 录 A  
(资料性)  
其他可能的表征测试

#### A.1 概述

可能需要进行A.2和A.3中描述的表征测试（例如，为符合适用的国家或地区法规）。

#### A.2 溶解性

测试前，应从基体上剥离涂层。

宜按照YY/T 1640评估所获样品的溶解情况。

应记录最初和最终溶解速率和pH。

能够用所获得的数据表征涂层并辅助评价工艺变更或比较两种不同类型的羟基磷灰石涂层。

#### A.3 红外光谱

测试前，应从基体上剥离涂层。

应对样品进行傅里叶变换红外光谱测试（FT-IR）。

注：参考文献<sup>[9]</sup>描述了FT-IR分析的具体方法。

宜检测HA的全部官能团。至少应评估氧基磷灰石、硝酸根、碳酸根和磷酸氢根杂质官能团的存在应记录任何杂质的存在并进行分析。

所获得的数据能用来表征涂层并辅助评价工艺变更或比较两种不同类型的羟基磷灰石涂层。

#### A.4 剪切疲劳强度

宜按照YY/T 0988.13评估剪切疲劳粘结强度。

应在至少10 MPa的条件下对至少5件试样进行测试，并且，全部试样应至少承受 $10^7$ 个循环而不损坏。

附录 B  
(资料性)

杂质结晶相含量限值的比较

为α-磷酸三钙、β-磷酸三钙和磷酸四钙总含量设定一般限值，是因为他们具有相似的生物效应：它们可促进骨生长但可吸收程度高于羟基磷灰石。在ISO 13779-2:2008中，将α-磷酸三钙、β-磷酸三钙和磷酸四钙各含量限值设定为5%，以相对于涂层总质量的重量百分比表示（羟基磷灰石热喷涂涂层包括结晶羟基磷灰石、杂质结晶相和非晶相）。并且，根据ISO 13779-2:2008，羟基磷灰石结晶相含量（以相对于涂层总质量的重量百分比表示）不低于50%（重量百分比）。因此，当按结晶相羟基磷灰石百分比表示时，ISO 13779-2:2008中为每种杂质相设定的最大限值为10%，α-磷酸三钙、β-磷酸三钙和磷酸四钙总含量限值为30%。本文件采纳了该限值。

由于CaO作为杂质相可能破坏涂层的生物相容性，并且，羟基磷灰石热喷涂涂层中CaO含量（按占结晶相羟基磷灰石的百分比）通常不超过5%，因此，将CaO的限值设为5%。

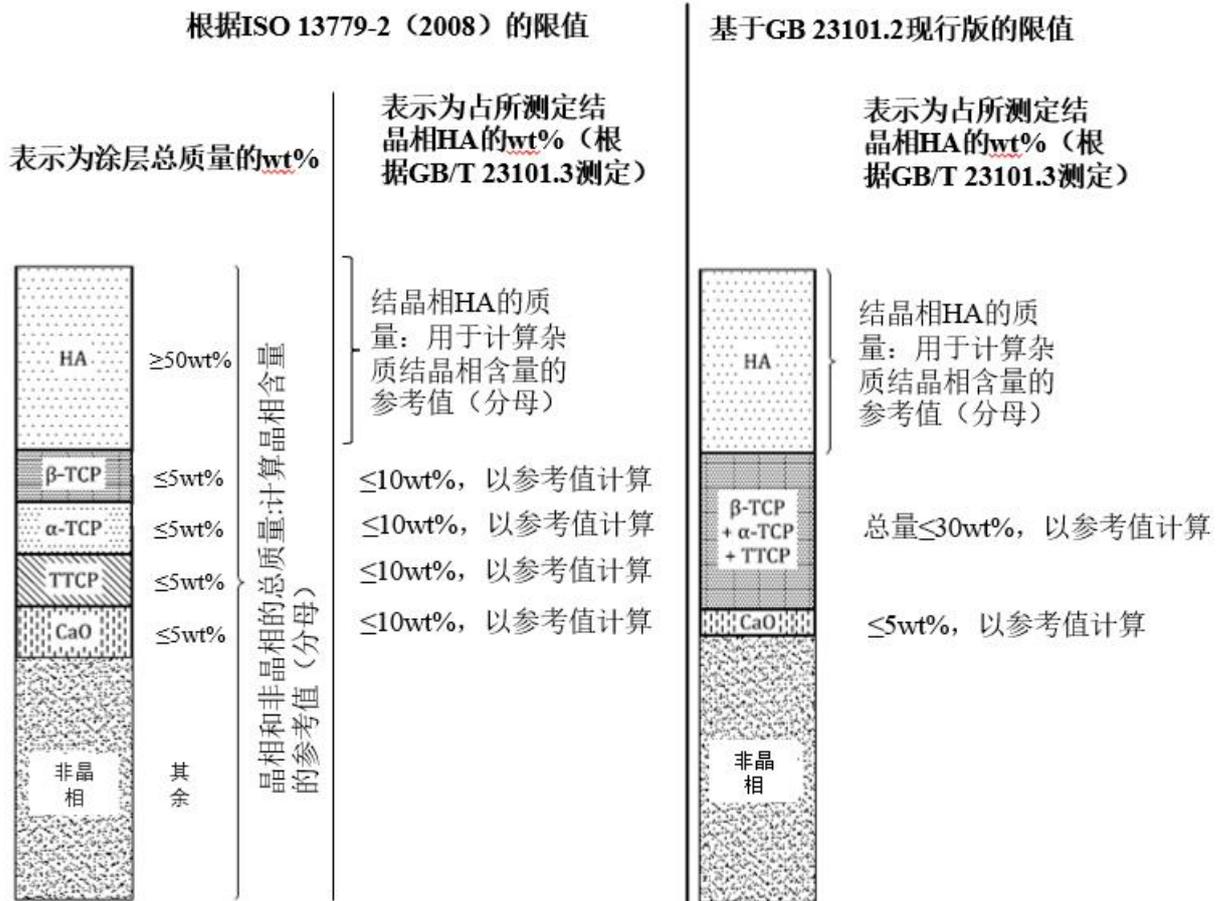


图 B.1 杂质结晶相含量限值比较

为了补充上文的解释和图示，给出示例如下：

示例：如果涂层由以下组成：

- 66.0 wt%的羟基磷灰石，表示为占涂层总质量的重量百分数；
- 2.0 wt%的β-磷酸三钙，表示为占涂层总质量的重量百分数；

——3.0 wt%的 $\alpha$ -磷酸三钙，表示为占涂层总质量的重量百分数；

——4.8 wt%的磷酸四钙，表示为占涂层总质量的重量百分数；

——1.8 wt%的CaO，表示为占涂层总质量的重量百分数；

按照GB/T 23101.3测量，杂质结晶相占结晶相羟基磷灰石的重量百分比（wt%）为：

—— $\beta$ -磷酸三钙/结晶相羟基磷灰石为3.0 wt%；

—— $\alpha$ -磷酸三钙/结晶相羟基磷灰石为4.5 wt%；

——磷酸四钙/结晶相羟基磷灰石为7.3 wt%；

——CaO/结晶相羟基磷灰石为2.7 wt%；

由于CaO含量不超过5%（占结晶相羟基磷灰石的百分比）并且 $\alpha$ -磷酸三钙、 $\beta$ -磷酸三钙和磷酸四钙总量不超过30.0%，杂质结晶相含量符合5.4的要求。

## 参 考 文 献

- [1] YY/T 0988.13 外科植入物涂层 第13部分 磷酸钙、金属和磷酸钙/金属复合涂层剪切和弯曲疲劳试验方法
  - [2] YY/T 1640 外科植入物 磷酸钙颗粒、制品和涂层溶解性的试验方法
  - [3] Hydroxyapatite Ceramic — A Decade of Experience in Hip Arthroplasty, Symposium at Royal College of Surgeons, London, November 1995
  - [4] Moroni A. Bone Ingrowth Analysis and Interface Evaluation of Hydroxyapatite Coated Versus Uncoated Titanium Porous Bone implants in Bioceramics, Yamamuro, T Kokubo, T Nakamura Editors, Bioceramics 5, Kobunshi Kankokai, Kyoto, pp. 299-305, 1992
  - [5] Cook S. D. Hydroxylapatite Coated Titanium for Orthopaedic Implant Applications. Clin. Orthop Relat Res. 1988, (232) pp. 225-243
  - [6] Hastings G. W. Hydroxyapatite coatings for biomaterials — A report of a multi-centre investigation in Ö H Andersson, R-P Happonen, A Yli-Urpo, (Eds), Bioceramics 7, Butterworth-Heinemann, Oxford, pp. 207-213, 1994
  - [7] Geesink R. G. T., & Manley M. T. eds. Hydroxyapatite coatings in orthopedic surgery. Raven Press, New York, 1993
  - [8] Aoki Hideki Medical Applications of Hydroxyapatite. Ishiyaku EuroAmerica. Tokyo, 1994
  - [9] Markovic M. Fowler B. O. . Tung M. S. Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material. J Res NIST. 2004, 109(6)
-