

文章编号: 1000-324X(2008)05-1021-06

等离子体喷涂氧化钛涂层的生物活性研究

赵晓兵^{1,2,3}, 刘宣勇³, 陈志刚¹, 丁传贤³

(江苏工业学院 1. 材料科学与工程系; 2. 常州市高分子新材料重点实验室, 常州 213164; 3. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 以纳米 TiO_2 粉末为喷涂原料, 采用大气等离子体喷涂技术在医用钛合金上制备氧化钛涂层. 利用酸和碱溶液对氧化钛涂层表面进行生物活化处理, 体外模拟体液浸泡实验考察涂层的生物活性. 采用 XRD、SEM、FTIR、EDS 等测试技术对改性前后氧化钛涂层的生物活性进行表征. 结果表明, 氧化钛涂层和钛合金基体的结合强度较高, 其值高达 40MPa, 涂层的耐模拟体液腐蚀性优于钛合金. 酸和碱溶液表面改性后的氧化钛涂层经模拟体液浸泡可在其表面生成含有碳酸根的羟基磷灰石 (类骨磷灰石), 显示良好的生物活性.

关 键 词: 等离子体喷涂; 氧化钛涂层; 化学处理; 生物活化

中图分类号: TG174, R318 **文献标识码:** A

Study on Bioactivity of Plasma-sprayed Titania Coating

ZHAO Xiao-Bing^{1,2,3}, LIU Xuan-Yong³, CHEN Zhi-Gang¹, DING Chuan-Xian³

(1. Department of Materials Science and Technology, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. Key Laboratory for Polymer Materials, Changzhou 213164, China; 3. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Titania coatings were deposited on titanium alloy substrates by atmospheric plasma spraying using nano TiO_2 powder as feedstock. Acid and alkali solutions were implied to modify the surface of the as-sprayed titania coatings. The bioactivity of titania coatings before and after modification were investigated by simulated body fluid (SBF) tests *in vitro*. X-ray diffraction, Scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy and Energy diffraction spectroscopy were used to investigate the microstructure and composition of titania coatings. The bonding strength and anti-corrosion of titania coatings were also studied. The results indicate that the bonding strength between titania coating and Ti alloy substrate is 40MPa. The corrosion resistance performance of titania coating in SBF is better than that of Ti-6Al-4V alloy. The SBF tests show that the carbonate-containing hydroxyapatite is formed on the titania coating surfaces which is treated by H_2SO_4 and NaOH. However, no bone-like apatite is formed on the surface of as-sprayed titania coating. It is concluded that the bioactivity of titania coating is improved greatly by chemical treatment.

Key words: plasma spray; titania coating; chemical treatment; bioactivation

1 引言

随着社会老龄化问题的日益突出和人们生活水平现代化程度的提高, 由内部和外部原因造成

的骨损伤病例越来越多, 因此生物医用材料中的骨替换材料在临床中得到广泛应用, 相关的研究也受到越来越多的重视. 等离子体喷涂制备涂层技术具有工艺简单, 涂层和基体选择范围广, 涂层厚度

收稿日期: 2007-10-30, 收到修改稿日期: 2007-12-27

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (973)(2005CB623901); 上海市基础研究重点项目 (07JC14057); 国家自然科学基金面上项目 (30700170); 常州市工业攻关项目 (CE2006013)

作者简介: 赵晓兵 (1975-), 男, 博士. E-mail: zhaoxiaobing00@163.com

可控以及容易形成复合涂层等优点,被应用于骨替换涂层材料的制备.国内外对等离子体喷涂羟基磷灰石(HA)涂层和钛涂层的研究报道较多,并成功地应用于临床.但是,这两种涂层材料存在一些缺点:HA涂层与钛合金基体的结合强度较低,涂层会发生剥落;HA涂层的结晶度较低,在体内容易降解,不利于植入体的长期稳定性;钛涂层为生物惰性材料,不能与骨组织直接结合;钛涂层还有Ti离子释放问题^[1-4].

等离子体喷涂氧化钛涂层化学性能稳定、无毒、活性高和抗腐蚀,在耐磨^[5]、光催化^[6]、电子技术^[7]等领域具有应用前景.它作为结合涂层和复合涂层可以提高骨替换材料的耐腐蚀性,并阻止金属离子从植入体中的释放^[8,9].TiO₂粉体^[10]、TiO₂凝胶^[11]、TiO₂薄膜^[12]的生物活性已有报道,但等离子体喷涂氧化钛作为骨替换涂层材料的研究还鲜见报导.氧化钛涂层具有良好的细胞相容性且与钛合金基体结合强度较高,但不能与骨组织很好结合^[13].本工作采用大气等离子体喷涂技术制备氧化钛涂层,并采用酸和碱溶液对其表面进行生物活化处理.考察了改性前后氧化钛涂层在模拟体液中诱导类骨磷灰石在其表面生成的能力,并对其机制作了必要的阐述.

2 实验

采用纳米TiO₂(P25, Degussa, Germany)粉作为等离子体喷涂用原料,其粒径约为30nm. P25粉末主要由锐钛矿相和少量金红石相组成.为了适合等离子体喷涂,必须对纳米TiO₂粉进行造粒.采用喷雾干燥法造粒粉的扫描电镜形貌如图1.喷雾干燥法制备的喷涂粉末是由类球形的团聚体组成,造粒粉的流动性很好,适合等离子体喷涂.

等离子体喷涂设备为瑞士Sulzer Metco AG公

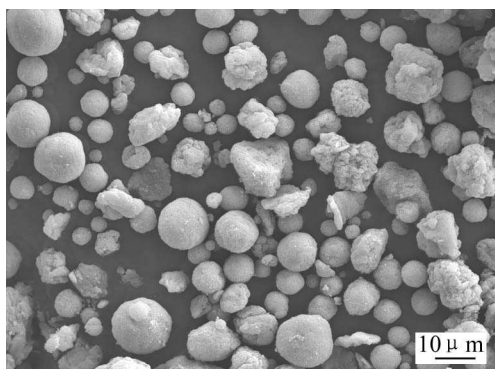


图1 喷雾干燥造粒TiO₂粉的SEM照片

Fig. 1 Morphology of sprayed-dried TiO₂ powder

司生产的A-2000大气等离子体喷涂系统,采用F4-MB喷枪和ABB公司的S3机械手制备氧化钛涂层.基体为10mm×10mm×1mm的Ti6Al4V钛合金片.喷涂前,用丙酮和乙醇对基材进行超声清洗,去除表面油污,然后用棕刚玉砂进行喷砂处理来增加基材表面的粗糙度,以提高基材与氧化钛涂层之间的结合强度.喷涂工艺参数如表1所示.

表1 等离子体喷涂工艺参数

Table 1 Parameters of plasma spray

Parameter	Value
Ar gas flow rate/slp	40
H ₂ gas flow rate/slp	12
Current/A	600
Voltage/V	70
Spraying distance/mm	100
Gun moving speed/mm·s ⁻¹	9.6

采用一定浓度的H₂SO₄和NaOH溶液分别对氧化钛涂层进行表面处理.处理前,涂层试样先经丙酮、乙醇和去离子水清洗.处理后的氧化钛涂层用去离子水洗净、晾干后放入塑料瓶中,注入50mL的模拟体液(SBF)并置于36.5℃的恒温培养箱中浸泡,一段时间后取出试样,经清洗和干燥后观察表面类骨磷灰石的形成状态,评价涂层的体外生物活性. SBF溶液采用NaCl、NaHCO₃、KCl、K₂HPO₄·H₂O、MgCl₂·6H₂O、CaCl₂和Na₂SO₄无机盐以及(CH₂OH)₃CNH₂、HCl和去离子水配制而成,其离子浓度与人体血液相近^[14].

扫描电镜(FESEM, JSM-6700F, JEOL, Japan)和电子探针(EPMA, EPMA-8705QH₂, Shimadzu, Japan)用来观察模拟体液浸泡前后氧化钛涂层的表面和截面形貌及进行表面成分分析; X射线衍射仪(D/Max 2550V, Rigaku, Tokyo, Japan)用来分析处理前后TiO₂涂层表面生成物的相组成.用傅立叶转化红外光谱仪(FTIR)(Bio Rad FTS-185)测定涂层表面生成物的官能团特征.涂层与钛合金基体的结合强度按照ASTMC-633-79标准测定,涂层和钛合金的腐蚀电位按照ASTM G5-94(1999)和G61-86(1998)标准采用电化学方法测定(VersaStat II EG&G).

3 结果与分析

3.1 氧化钛涂层的结构与性能

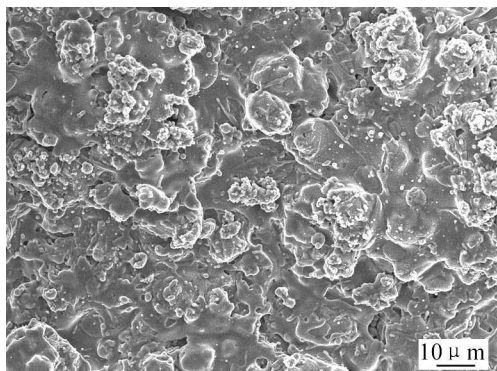


图2 氧化钛涂层的表面形貌 SEM 照片

Fig. 2 Surface morphology of plasma-sprayed titania coating

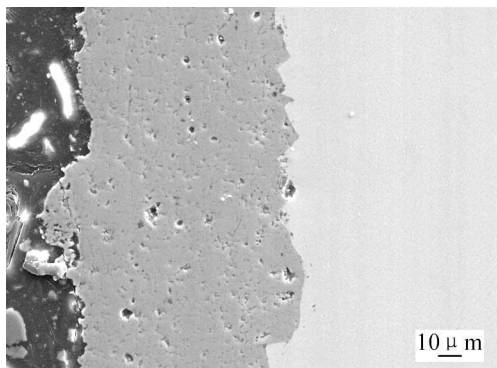


图3 氧化钛涂层的截面形貌照片

Fig. 3 Cross sectional morphology of plasma-sprayed titania coating

图2是等离子体喷涂氧化钛涂层 SEM 表面形貌照片。由图2可见,氧化钛涂层具有典型的等离子体喷涂涂层的表面形貌,其表面由熔融和少量未熔融熔滴组成。氧化钛涂层的截面照片见图3。涂层与钛合金基体结合良好,未见明显开裂与分层。涂层表面凹凸不平,涂层内部含有一定的气孔,气孔呈不规则形和圆形。

涂层与基体的结合强度是评价生物植入体材料的重要指标之一。等离子体喷涂羟基磷灰石涂层在临床上已广泛应用,此种涂层具有较高的生物活性,能够和人体骨组织形成良好结合,但是 HA 涂层和医用钛合金基体的结合强度较低(低于 20MPa),在植入过程中会发生脱落。HA 涂层中添加适量的 TiO_2 也可有效提高涂层与钛基体的结合强度^[15]。图4是氧化钛涂层和文献^[15]所述 HA 以及 HA/ TiO_2 复合涂层的结合强度比较。HA 涂层的结合强度仅为 12.9MPa,随着加入 TiO_2 量的增加,涂层的结合强度也相应增大。实验测得的氧化钛涂层与钛合金基体的结合强度高达 40MPa,可满足医用植入体材料的要求。

TiO_2 具有较高的化学稳定性和较好的生物相

容性^[9,16-19]。在生物植入体材料应用条件下, TiO_2 具有较好的耐腐蚀性,可以阻止金属植入体材料的离子释放^[20]。研究表明,在医用植入体材料 NiTi 合金表面生成一层 TiO_2 膜可有效提高材料的耐腐蚀性,并减少 Ti 或 Ni 离子的释放^[21]。

图5是医用钛合金和氧化钛涂层在 SBF 中的电化学腐蚀曲线。由图可见,实验所得钛合金的腐蚀电位 (E_{corr}) 约为 -420mV,氧化钛涂层的腐蚀电位约为 -300mV。氧化钛涂层的腐蚀电位较钛合金高,说明氧化钛涂层在 SBF 中有着比钛合金更好的耐腐蚀性。

3.2 氧化钛涂层的生物活化

等离子体喷涂氧化钛涂层具有良好的机械性能和细胞相容性,但其缺乏生物活性,不能与骨组织形成骨性结合。因此,需要对有生物惰性的氧化钛涂层表面进行生物活化处理,使其具有诱导类骨磷灰石形成的能力,改善氧化钛涂层表面的生物活性。

图6为酸和碱化学表面改性前后氧化钛涂层在模拟体液中浸泡 28d 的表面形貌照片。由图可见,

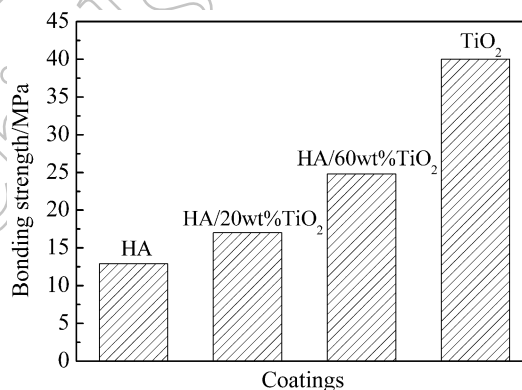


图4 氧化钛涂层和钛合金基体的结合强度

Fig. 4 Bonding strength between titania coating and titanium alloy substrates

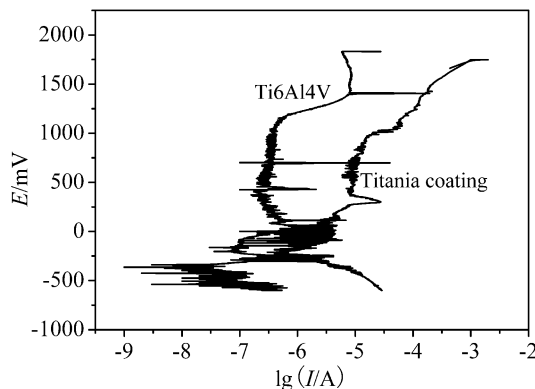


图5 医用钛合金和氧化钛涂层的电化学腐蚀曲线

Fig. 5 Electrochemistry corrosion curves of Ti alloy and titania coating

未改性的等离子体喷涂氧化钛涂层经模拟体液浸泡 28d 后, 涂层表面未发生明显变化, 仍保持原始涂层的形貌 (图 2 和图 6(a) 比较). 这说明原始氧化钛涂层表面没有磷灰石 (apatite) 形成能力, 即没有生物活性. 经过 H_2SO_4 和 NaOH 溶液处理后的氧化钛涂层经模拟体液浸泡 28d, 其表面形貌发生了明显变化, 见图 6(b) 和 (c). 氧化钛涂层表面被一层新物质完全覆盖, 改变了原始涂层的形貌. 此外, 通过肉眼观察到涂层表面有白色物质存在. 相应的 EDS 图谱分析表明, 新形成的物质主要由 Ca 和 P 元素组成 (图 6(e), (f)).

为了确定涂层表面形成的 Ca/P 层物相, 对 SBF 浸泡 28d 的氧化钛涂层进行薄膜 X 射线衍射分析. H_2SO_4 和 NaOH 处理氧化钛涂层经 SBF 浸泡后其表面形成的 Ca/P 层 TFXRD 图谱见图 7.

由表面衍射图谱可以看到在 $2\theta=32^\circ$ 和 26° 处出现了磷灰石 (apatite) 的结晶峰. 图 8 是 H_2SO_4 和 NaOH 处理的氧化钛涂层表面 Ca/P 层的红外光谱图. 在 563cm^{-1} 和 602cm^{-1} 处是典型的 PO_4^{3-} 基团 O-P-O 弯曲振动双峰, 在 1100cm^{-1} 处是 PO_4^{3-} 的红外吸收峰, 在 $3700\sim 2500\text{cm}^{-1}$ 之间有一个很宽的 OH^- 吸收峰, 在 1628cm^{-1} 处有一个较弱的水吸收

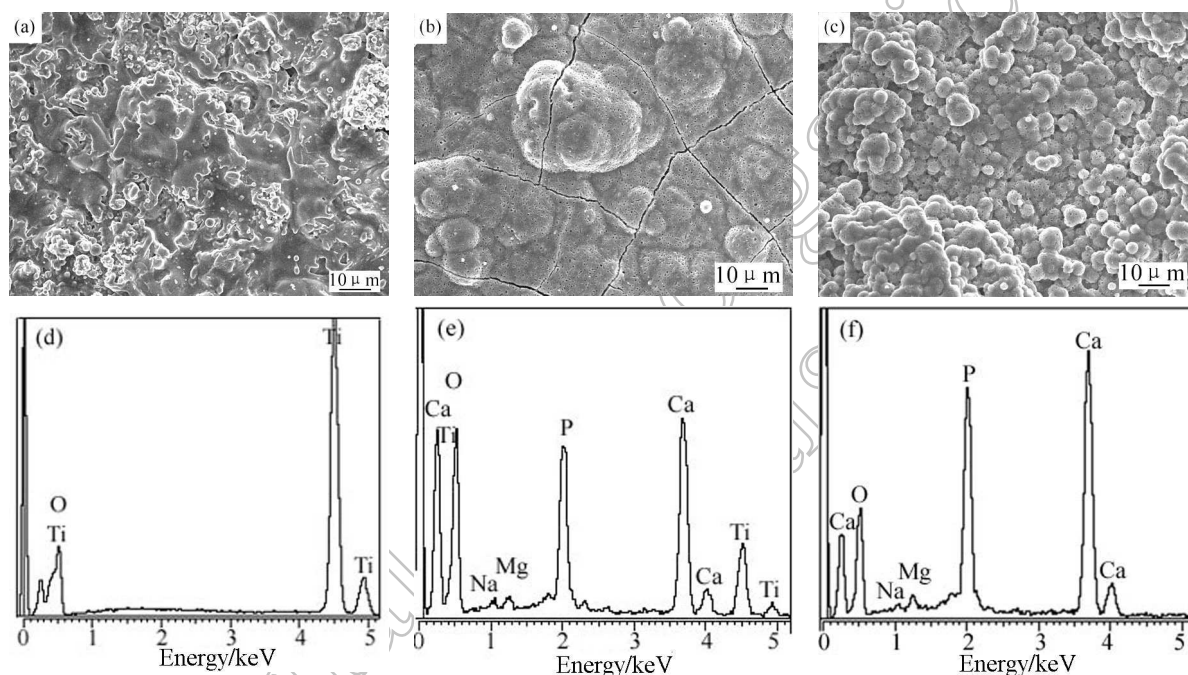


图 6 氧化钛涂层浸泡 SBF 溶液 28d 的表面形貌照片

Fig. 6 Surface morphologies of titania coatings soaked in SBF for 28d

(a) As-sprayed; (b) H_2SO_4 treated; (c) NaOH treated; Corresponding EDS spectra of (d,e,f), respectively

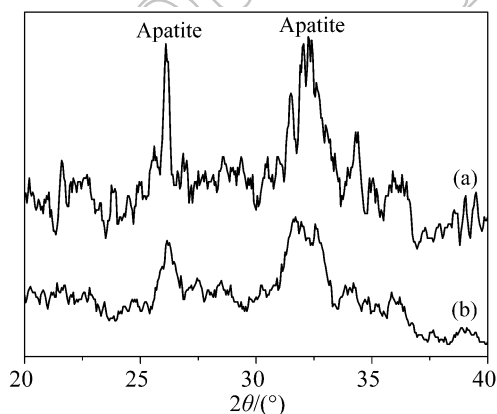


图 7 氧化钛涂层浸泡于 SBF 中 28d 的 TFXRD 图谱
Fig. 7 TFXRD patterns of titania coatings soaked in SBF for 28d

(a) H_2SO_4 treated; (b) NaOH treated

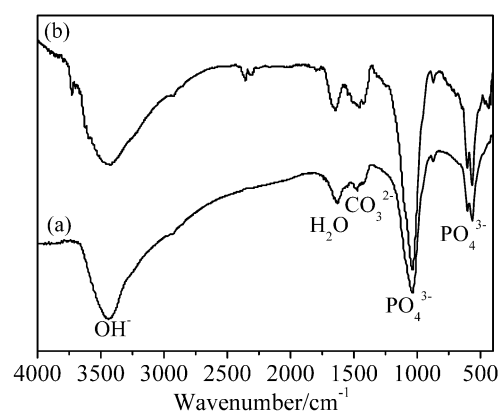


图 8 氧化钛涂层浸泡于 SBF 中 28d 的 FTIR 图谱
Fig. 8 FTIR spectra of titania coatings soaked in SBF for 28d

(a) H_2SO_4 treated; (b) NaOH treated

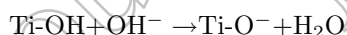
峰, 同时在 1473cm^{-1} 处出现了一个 CO_3^{2-} 的 ν_3 吸收峰^[22,23]. 由 EDS、TFXRD 和 FTIR 结果可知, H_2SO_4 和 NaOH 处理的氧化钛涂层表面生成的新物质是含有碳酸根的羟基磷灰石, 即类骨磷灰石 (Bone-like apatite), 它是涂层生物活性的重要标志.

3.3 酸碱化学表面改性改善氧化钛涂层表面生物活性的原因分析

酸处理诱导氧化钛涂层生物活性的关键因素可能是酸处理赋予 TiO_2 涂层表面 Ti-OH 基团. Kim^[24] 和 Takadama^[25] 等指出, 钛表面诱导类骨磷灰石形成的机理和表面 Ti-OH 基团有关. TiO_2 凝胶在 SBF 中诱导磷灰石的形成原因和表面 Ti-OH 基团有关, 当表面 Ti-OH 基团足够时, 方可诱导磷灰石成核^[26].

图 9 是 H_2SO_4 处理前后氧化钛涂层表面的 FTIR 图谱. 由图可见, 酸处理后, 氧化钛涂层的 Ti-OH 含量明显增加. TiO_2 是一种两性氧化物, 在 TiO_2 晶格中, Ti(IV) 原子显 Lewis 酸性, 而桥氧原子则呈现 Lewis 碱性. 在酸处理过程中, H^+ 和 TiO_2 中最外层的桥氧反应形成 Ti-OH , 同时四价的 Ti 被还原成三价钛, 最终在 TiO_2 涂层表面形成有 Ti-OH 的表面. Yu 等^[27] 的研究发现, 经过 H_2SO_4 处理的 TiO_2 薄膜表面的羟基含量增大. Yu 等^[28] 采用溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 薄膜经 HCl 处理, 其表面 Ti-OH 含量亦明显增加.

当表面具有大量 Ti-OH 基团的氧化钛涂层浸泡于 SBF 溶液中, Ti-OH 和 SBF 溶液中的 OH^- 离子发生反应, 并在氧化钛涂层表面形成负电荷, 其反应方程式如下:

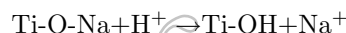


SBF 溶液中的 Ca^{2+} 离子在表面负电荷的作用下沉积到氧化钛涂层表面, 随后 HPO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 反应生成磷酸氢钙前驱体. 磷酸氢钙会消耗环境溶液中的 Ca 和 P 离子并自发地生长, 形成无定形磷酸钙, 随后结晶成为含有碳酸根的羟基磷灰石结构, 即类骨磷灰石^[29]. 未处理的氧化钛涂层表面未见明显磷灰石形成, 氧化钛涂层表面产生的 Ti-OH 量较少未达到一定程度时, 涂层表面状态不能有效地诱导磷灰石在其表面形成.

碱处理技术被广泛地用于钛及其合金的生物活化. 自从 Kim 等^[30] 首次采用碱热处理提高钛金属的生物活性后, 越来越多的研究采用碱热处理的方法改性钛及其合金的生物活性, 相应活化机理也受到人们的关注. 碱处理能提高钛及其合

金的生物活性和细胞相容性, 这与其表面形成的 TiO_2 有关^[31].

等离子体喷涂氧化钛涂层经 NaOH 处理后, 除了钛和氧元素外, 涂层表面还出现了钠元素, 说明碱处理氧化钛涂层的表面可能形成了一种类似于钛酸钠的物质^[32]. 在 SBF 溶液中, 钛酸钠释放 Na^+ , Na^+ 和 H_3O^+ 离子产生离子交换并在氧化钛涂层表面形成 Ti-OH 基团, Ti-OH 基团与 SBF 溶液反应在涂层表面形成负电荷层. 其反应过程如下^[33]:



负电荷表面有利于吸引 SBF 溶液中的 Ca^{2+} , 形成 Ca-Ti-O 化合物. Ca-Ti-O 化合物和 SBF 溶液中的磷酸根离子反应生成无定形的磷酸钙, 磷酸钙经过结晶最后形成含有碳酸根的羟基磷灰石.

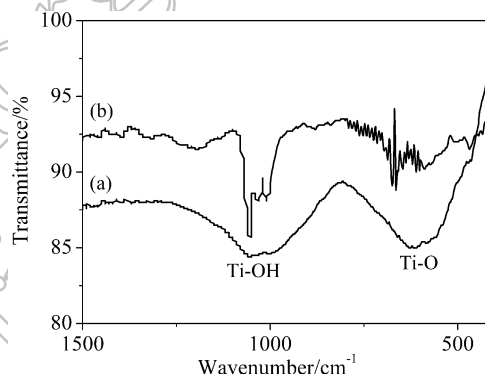


图 9 氧化钛涂层的 FTIR 图谱

Fig. 9 FTIR spectra of titania coatings

(a) As-sprayed; (b) H_2SO_4 treated

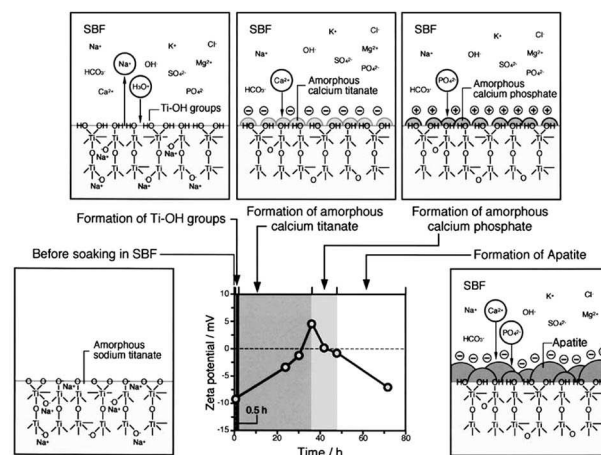


图 10 NaOH 处理 TiO_2 涂层表面在 SBF 中负电荷的产生和诱导磷灰石的形成机理示意图^[34]

Fig. 10 Schematic showing the relationship between the changes in surface structure and the potential of amorphous sodium titanate in the apatite formation process on its surface in SBF^[34]

此外 NaOH 处理的 TiO₂ 涂层表面在 SBF 中产生负电荷表面, 其诱导磷灰石的形成机理与 Kokubo 等人建议的碱热处理活化钛的机理类似, 可以通过图 10 加以说明^[34]. NaOH 处理的 TiO₂ 涂层表面形成 Ca-Ti-O 化合物, 在 SBF 溶液中, 涂层表面立即形成负电位. 随着浸泡时间的延长, 表面电位先变正后再变负, 最后又回到负电位. Ti-OH 基团在 SBF 中首先形成负电位, 负电荷复合 SBF 中带正电的 Ca²⁺ 形成钛酸钙, 随着 Ca²⁺ 在涂层表面的聚集, 涂层表面电荷逐渐变正. 带有正电荷的表面复合 SBF 中带负电的磷酸根离子形成无定形的磷酸钙. 磷酸钙随后结晶形成磷灰石.

4 结论

采用大气等离子体喷涂技术在医用钛合金基体上制备了具有较高结合强度和较好耐腐蚀性的氧化钛涂层. 等离子体喷涂氧化钛涂层在模拟体液中无诱导类骨磷灰石在其表面生成的能力, 即无生物活性. 经硫酸和氢氧化钠溶液化学处理, 氧化钛涂层表面的生物活性得到改善. 模拟体液浸泡一段时间后, 经硫酸和氢氧化钠溶液处理的氧化钛涂层表面含有碳酸根的羟基磷灰石生成. 氧化钛涂层生物活性的改善得益于化学处理后其表面 Ti-OH 基团的增多.

参考文献

- [1] Hench L L, Wilson J. An Introduction to Bioceramics. Singapore: World Scientific, 1993. 223-238.
- [2] Brunette D M, Tengvall P, Exter M T, et al. Titanium in Medicine, Berlin: Springer, 2001. 1-1005.
- [3] Kohn D H. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1998, **3** (3): 309-316.
- [4] Kangasniemi M O, Verheyen C C P M, Velde E A, et al. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1994, **28** (5): 563-572.
- [5] Mendelson M I. *Wear*, 1978, **50** (1): 71-83.
- [6] Ye F, Ohmori A. *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **160** (1): 62-67.
- [7] Wang X Y, Liu Z, Liao H, et al. *Thin Solid Films*, 2004, **451-452**: 37-42.
- [8] Kurzweg H, Heimann R B, Troczynski T, et al. *Biomaterials*, 1998, **19** (16): 1507-1511.
- [9] Nie X, Leyland A, Matthews A. *Surf. Coat. Technol.*, 2000, **125** (1-3): 407-414.
- [10] Kasuga T, Kondo H, Nogami M. *J. Cryst. Growth*, 2002, **235** (1-4): 235-240.
- [11] Uchida M, Kim H M, Kokubo T, et al. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2003, **64A** (1): 164-170.
- [12] Peltola T, Jokinen M, Rahiala H, et al. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2000, **51** (2): 200-208.
- [13] Liu X, Ding C. *Biomaterials*, 2002, **23** (20): 4065-4077.
- [14] Cho S, Nakanishi K, Kokubo T, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (7): 1769-1774.
- [15] 郑学斌. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文. 2000.
- [16] Shabalovskaya S A. *Biol. Med. Mater. Eng.*, 1996, **6** (2): 267.
- [17] Tan L, Crone W C. *Acta. Mater.*, 2002, **50** (18): 4449-4460.
- [18] Mändl S, Sader R, Thorwarth G, et al. *Biomol. Eng.*, 2002, **19** (2-6): 129-132.
- [19] Lackner J M, Waldhauser W, Ebner R, et al. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **180-181**: 585-590.
- [20] Liu J X, Yang D Z, Shi F, et al. *Thin Solid Films*, 2003, **429** (1-2): 225-230.
- [21] Poon R W Y, Ho J P Y, Liu X Y, et al. *Materials Science and Engineering A*, 2005, **390** (1-2): 444-451.
- [22] Radin S R, Ducheyne P. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 1992, **3** (1): 33-42.
- [23] Weng J, Liu Q, Wolke, J G C, et al. *Biomaterials*, 1997, **18** (15): 1027-1035.
- [24] Kim H M, Himeno T, Kawashita M, et al. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2003, **67A** (4): 1305-1309.
- [25] Takadama H, Kim H M, Kokubo T, et al. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2001, **57** (3): 441-448.
- [26] Li P, Ohtsuki C, Kokubo T, et al. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1994, **28** (1): 7-15.
- [27] Yu J C, Yu J, Zhao J. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2002, **36** (1): 31-43.
- [28] Yu J G, Zhao X. *Materials Research Bulletin*, 2001, **36** (1-2): 97-107.
- [29] Hench L, Anderson Ö. Bioactive glass. An introduction to bioceramics, ed. L. Hench and J. Wilson. Singapore: World Scientific, 1993, 41-62.
- [30] Kim H M, Miyaji F, Kokubo T, et al. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1996, **32** (3): 409-417.
- [31] Keshmiri M, Troczynski T. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2003, **324** (3): 289-294.
- [32] Zhao X B, Liu X Y, Ding C X, Chu P K. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200** (18-19): 5487-5492.
- [33] 薛卫昌. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文. 2005.
- [34] Kokubo T, Kim H M, Kawashita M. *Biomaterials*, 2003, **24** (13): 2161-2175.