doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.01.012

亚音速火焰喷涂 HA/BG 仿生生物涂层 *

庄明辉,李慕勤,尹 柯

(佳木斯大学 材料科学与工程学院,黑龙江 佳木斯 154007)

摘 要:为提高 HA 涂层结合强度,避免涂层在使用过程中开裂及溶解脱落等问题,采用亚音速火焰喷涂 方法及涂层晶化处理,以 Ti6Al4V 为基体,引入热膨胀系数与基体相近的 Ti/G 过渡层缓解应力,工作层以 HA 为主,辅以生物活性玻璃(BG),喷涂制备 HA/BG 仿生生物涂层。通过调整 BG 含量,观测涂层形貌、相 组成及结构的变化,进而分析 HA/BG 仿生生物涂层作为骨组织替代材料的适用性。结果表明:亚音速火焰 喷涂 HA/BG 仿生生物涂层具有典型的热喷涂涂层形貌特征,与基体结合较好,没有明显的开裂脱落现象, 涂层经 700 °C 晶化处理后析出纳米和微米级 HA,可增加与宿主骨组织接触面积,加快其反应,增加生物活 性。添加 BG 后,涂层中有新相 Na₂Ca(PO₄)F 析出;当改变 BG 含量后,可改变 HA、Na₂Ca(PO₄)F 晶相的含 量,进而来调控涂层的溶解性和稳定性。

关键词:羟基磷灰石;亚音速火焰喷涂;仿生生物涂层 中图分类号:TG174.442 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-9289(2013)01-0069-05

HA/BG Bionic Biocoatings Prepared by Subsonic Flame Spraying

ZHUANG Ming-hui, LI Mu-qin, YIN Ke

(School of Materials Science and Engineering, Jiamusi University, Jiamusi 154007, Heilongjiang)

Abstract: To improve the bonding strength of HA coatings and avoid the fracture, dissolution and peeling of the coatings, HA/BG bionic biocoatings were sprayed on Ti6Al4V substrate by subsonic flame spraying and crystallization treatment. Ti/G coating with thermal expansion coefficient similar to that of the substrate was selected as the transition layer to relieve the stress, and HA as the working layer assistant with bioglass(BG). The applicability of HA/BG bionic coatings as bone tissue substitute was investigated by adjusting the BG content and observing the change of morphology, composition and microstructure of the coatings. Results show that the HA/BG bionic coatings by subsonic flame spraying, with typical morphology of thermal spraying, have good adhesion to the substrate without obvious stripping. After the crystallization treatment at 700 °C, the precipitation of nanoscale to microscale HA in the coatings increases its contact area with host bone tissue and accelerates the reactive rate, resulting in the increase of the bioactivity. New Na₂Ca(PO₄)F phase occurs after the addition of different BG. Moreover, the content of Na₂Ca(PO₄)F is controlled by adjusting the content of BG, which can further modify the dissolution and stability of the coatings.

Key words: hydroxyapate; subsonic flame spraying; bionic biocoatings

0 引 言

羟基磷灰石(HA)是人体和动物骨和齿的主要无机成分,具有优异的生物相容性,可以与骨组织形成化学键合^[1]。

大量的研究和临床应用表明,涂覆有 HA 涂 层的材料在植入生物体后短时间内就可与骨组 织界面形成牢固的化学结合,有利于移植材料的 初始定位和传导新骨生长,同时有效抑制基体材

收稿日期:2012-10-19; 修回日期:2013-01-08; 基金项目:*黑龙江省自然科学基金(E0304);黑龙江省教育厅项目(11531365) 作者简介:庄明辉(1976—),男(汉),辽宁丹东人,讲师,硕士;研究方向:生物医学材料表面改性

网络出版日期: 2013-01-14 11:46; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130114.1146.009.html 引文格式: 庄明辉, 李慕勤, 尹柯. 亚音速火焰喷涂 HA/BG 仿生生物涂层 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(1): 69-73.

料有毒离子释放的作用^[2]。但基体与 HA 热膨 胀系数相差较大,导致涂层材料存在应力过高、 结合强度低、易开裂及溶解脱落等问题,难以满 足临床应用的要求^[3-7]。

采用亚音速火焰喷涂方法及涂层晶化处理 处理技术,以 Ti6Al4V 为基体,引入热膨胀系数 与基体相近的 Ti/G(G 为底釉生物玻璃)过渡层 缓解应力,力图提高涂层结合强度,工作层以 HA 为主,辅以生物活性玻璃(BG),喷涂制备 HA/ BG 仿生生物涂层。通过涂层组织结构研究分析 HA/BG 仿生生物涂层作为骨组织替代材料的适 用性。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验用基材为 Ti6Al4V 合金,羟基磷灰石粉 体采用化学沉淀法制备,平均粒度为 35 μm。生 物活性玻璃(简称 BG)粉体为自制,化学成分配 比如表 1,制备工艺:混料→熔融→水淬→球磨, 粉体平均粒度为 35 μm。

1.2 试样制备方法

涂层结构设计如表 2,为缓解应力、提高涂层

结合强度,设计添加匹配基体与工作层热膨胀系数的过渡层,成分为80%Ti+20%G,G为底釉生物玻璃,主要成分:SiO₂-CaO-P₂O₅-CaF₂-B₂O₃-Na₂O,热膨胀系数为 10.48×10^{-6} /K,Ti6Al4V的热膨胀系数为 $8.5\times10^{-6}\sim9.5\times10^{-6}$ /K,HA的热膨胀系数 15×10^{-6} /K,底釉生物玻璃的热膨胀系数位于两者之间。

工作层材料选用 HA 粉,并添加不同含量 BG,CP-1000 型亚音速火焰喷枪中性火焰喷涂 制备,喷涂工艺参数见表 2,涂层厚度为 80~ 120 μm,喷涂后试样进行晶化处理,以 5 ℃/min 加热至 700 ℃保温 1 h。

体外生物活性研究选用日本 Kukobo 研究组制备的模拟体液(Simulated body fluid, SBF)9 号溶液,每个试样所用 SBF 量为 40 mL, SBF 溶 液每隔2天更换一次。试样按3、6、12、24 天浸泡 时间取出,经去离子水冲洗后自然晾干。

涂层形貌观察采用 JEOL 的 JSM-6360LV 和英国 Camscan 公司生产的 MX2600FE 型 SEM,组织结构分析采用荷兰 Philips 公司出品 的 Xpert 型 X 射线衍射仪、荷兰 FEI 公司出品 Tecnai G220 S-Twin 型透射电镜。

表 1 生物活性玻璃(BG)的化学成分(质量分数/%)

v/%)
ι

Component	Na_2O	SiO_2	CaO	CaF_2	P_2O_5	K_2O	Y_2O_3
Mass fraction/%	20-25	40-50	10-14	10-14	5-8	1-2	1-2

表 2 喷涂工艺参数

D 11	0	m 1	1 • 1		c		
Lable	2	Lechno	logical	parameters	ot	spraving	process
- uoro	_	1 001110	iogicai.	parametero	· · ·	opic jing	process

Coating	Component of	Component of	Oxygen	Fuel gas	Compressed	Spray distance
	working layer/ w %	transition layer $/w\%$	/MPa	/MPa	air/MPa	/mm
HA	100 % HA					
9H1B	90% HA $+ 10%$ BG	20 ⁰ /T:+20 ⁰ /C	0.7	0.09	0.08	300
8H2B	80% HA $+20%$ BG	8070 H±2070 G				
7H3B	70 % HA+30 % BG					

2 结果与讨论

2.1 涂层结合强度

亚音速火焰喷涂涂层结合强度如表 3 所示,以 Ti6Al4V 为基体直接喷涂 HA,粉体很难直接附着 于基体表面,涂层不具有结合强度,并成片剥落。 引入热膨胀系数与基体相近的 Ti/G 过渡层后,喷 涂 HA 粉体,涂层结合强度可达到 29.3 MPa,添加 生物活性玻璃 BG 后,涂层结合强度整体提高,最 高可达 37.9 MPa。说明 Ti/G 过渡层满足匹配热 膨胀系数的要求,可缓解涂层残余应力,同时 BG 的加入也起到增加涂层结合强度的作用。

表 3 涂层结合强度

|--|

Coating	Component of transition layer/ $w\%$	Component of working layer $/w\%$	Bonding strength/ MPa
HA		100% HA	
HA		100 % HA	29.3
9H1B	80 % Ti+20 % G	90% HA $+10%$ BG	37.9
8H2B		80% HA $+20%$ BG	35.8
7H3B		70% HA $+30%$ BG	37.6

2.2 涂层形貌

亚音速火焰喷涂 HA/BG 仿生生物涂层表

面形貌如图 1 所示,截面形貌如图 2 所示,HA 涂 层(图 1(a)、图 2(a))具有典型的热喷涂涂层形 貌特征,喷涂粒子熔化后高速撞击到基体表面, 形成扁平状流散形貌,内部存在部分孔洞,表面 存在裂纹及少量二次溅射粒子。添加 BG 后见 图 1(b)、图 2(b),涂层形貌变化不大,仍为典型 的热喷涂涂层形貌。晶化处理对于 HA 涂层影 响表现在裂纹的扩展延伸,见图 1(c),引起裂纹 扩展延伸的原因可能是应力释放及磷酸三钙 (TCP)、磷酸四钙(TCPM)、焦磷酸钙(TP)向 HA 转变,产生相变应力,涂层内非晶 HA 发生 晶化,涂层晶粒结构趋于紧密排列,体积减小,产 生拉应力,引起涂层裂纹延伸扩展,这是引起涂 层结合强度降低的原因之一。



(a) HA (b) 8H2B (c) HA crystallization treatment (d) 8H2B crystallization treatment

图 1 HA/BG 仿生生物涂层晶化处理前后表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of HA/BG bionic coatings before and after crystallization treatment



(a) HA

(b) 8H2B



700 ℃晶化处理后 8H2B 涂层表面有晶态物 质长出,见图 1(d),晶状析出物为下宽上窄叶片 状,集中一处向外生长,呈现兰草叶。根部叶片 宽度 2 μm 左右,叶片最长可达 20 μm 左右。

2.3 涂层相组成分析

HA/BG 仿生生物涂层经 700 ℃晶化处理 XRD 图谱如图 3 所示。能谱分析析出物主体成 分为 O、Na、Si、P、Ca 元素,参照涂层 XRD 相分 析图 3 推测,晶态析出物为 Na₂Ca(PO₄)F。相分 析表明,HA 涂层主相为晶态 HA,HA 的衍射峰 高,峰形窄化、尖锐,涂层内还含有 CaO 与焦磷酸 钙 Ca₂P₂O₇ 相,特征峰不明显,其产生原因可能 是喷涂过程中 HA 的分解。添加 BG,涂层内有 新相 Na₂Ca(PO₄)F产生,含量随着 BG 加入量增 加而增多,此新相为 BG 晶化处理后的析出相。

为了深入研究生物涂层组织结构,对涂层进 行透射电子显微镜观察,如图4所示。晶化处理 后 HA 涂层形貌如图 4(a),晶粒尺寸在 100~200 nm 间,六方晶体结构,衍射斑点分析为 HA。 将晶化处理后的 8H2B 涂层表面物质小心刮下, 置于玛瑙研钵中研磨破碎,进行透射电子显微镜



图 3 HA/BG 仿生生物涂层晶化处理 XRD 图 Fig. 3 XRD pattern of HA/BG bionic coatings crystallization treatment





观察,形貌及衍射斑点如图 4(b)所示,分析结果为 HA。说明当生物涂层中添加 BG 后,并没有改变 HA 结晶状态,涂层仍以 HA 为主相,但涂层中 HA 晶粒尺寸变小。添加 BG 后,涂层有新相 Na₂Ca(PO₄)F产生,见图 4(c),此新相为生物活性 玻璃晶化处理后的析出相。透射电子显微镜分析 还发现涂层中浅色衬底为非晶玻璃,说明 Na₂Ca(PO₄)F在非晶态中析出,尺寸在 100 nm 左右。

采用原子力显微镜(简称 AFM)对 8H2B 涂层 横截面进行分析,见图 5,三维立体形貌可见表面 出现很多纳米晶的白色颗粒,最高尺寸为 80 nm 左 右,最宽 150 nm 左右,颗粒均匀分布。TEM 和 XRD 分析显示涂层经晶化处理后,涂层析出大量 HA和 Na₂Ca(PO₄)F 晶相,因此推测此白色颗粒 为 700 ℃晶化处理后涂层析出的晶相。



图 5 8H2B 涂层截面 AFM 形貌 Fig. 5 AFM section morphology of 8H2B coating

2.4 涂层体外模拟试验

图 6 为不同配比的 HA/BG 涂层模拟浸泡过 程中平均失重变化情况。分析认为,各组分涂层 在模拟浸泡过程中都经历了一个先溶解后沉积 的过程。9H1B 涂层重量变化与 HA 涂层相似, 直到 24 天才出现增重现象,而 8H2B 涂层 12 天 时就开始出现增重现象,说明随着 BG 在涂层组 分中比例的增加,涂层表面沉积磷灰石速度加 快,表现出更高的活性与稳定性。



图 6 不同配比 HA/BG 涂层模拟浸泡过程平均失重 Fig. 6 Average weight loss of HA/BG coating with different proportion during immersion

综合以上试验结果可知,亚音速火焰喷涂 HA/BG 仿生生物涂层晶化处理后,涂层主相为 晶态 HA,涂层的生物稳定性提高,BG 的添加使 涂层中 HA 晶核数量增加,HA 生长速度减缓, 获得纳米晶,可增加与宿主骨组织接触面积,加 快其反应,增加生物活性。纳米 HA 相与普通 HA 相比,生物活性好,加快促进骨组织生长。调 整 BG 加入量,可调控 Na₂Ca(PO₄)F 相和非晶相, 以此调整生物涂层溶解速度,这些物质发生溶解 后,一是提供给骨组织生长空间;二是为组织生长 提供 Ca²⁺、F、PO₄²⁻等离子,利于类骨磷灰石的生 长。通过 HA 相和 Na₂Ca(PO₄)F 相、非晶相等,可 调控生物涂层在宿主体内溶解速度。

3 结 论

(1) 亚音速火焰喷涂 HA/BG 仿生生物涂层 晶化处理后析出纳米和微米级 HA,可增加与宿 主骨组织接触面积,加快其反应,增加生物活性。

(2) 涂层添加不同含量 BG 后,可改变 HA、 Na₂Ca(PO₄)F 晶相的析出量,进而可调控涂层的 溶解性和稳定性。

参考文献

- Samar J K, Abhilasha B, Himesh A B. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering [J]. Materials Science and Engineering: C, 2007, 27(3): 441 449.
- [2] Kokubo T, Kim H M, Kawashita M. Novel bioactive materials with different mechanical properties [J]. Biomaterials,2003, 24(13): 2161-75.
- [3] Brossa F, Cigada, Chiesa R, et al. Adhesion properties of plasma sprayed hydroxyapatite coatings for orthopaedic prostheses [J]. Bio - Medical Materials and Engineering, 1993, 3(3): 127-136.
- [4] Dalton J E, Cook S D. In vivo mechanical and histological characteristics of HA - coated implants vary with coating vendor [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1995, 29(2): 239-245.
- [5] Rabiei A, Blalock T, Thomas B, et al. Microstructure, mechanical properties, and biological response to functionally graded HA coatings [J]. Materials Science and Engineering: C, 2007, 27(3): 529-533.
- [6] Rokkum M, Reigstad A, Johansson C B. HA particles can be released from well-fixed HA-coated stems: histopathology of biopsies from 20 hips 2-8 years after implantation [J]. Acta Orthopaedica Scandinavica, 2002, 73(3): 298-306.
- [7] Huang J, Best S M, Bonfield W, et al. In vitro assessment of the biological response to nano-sized hydroxyapatite[J].
 Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2004, 15(4): 441-445.

作者地址:黑龙江省佳木斯市学府街 148 号 154007 佳木斯大学材料科学与工程学院 Tel:(0454)8618 701(李慕勤) E-mail:jmsdxlimuqin@163.com