

纯钛表面两步电化学法制备载银多孔涂层^{*}

余 森, 于振涛, 韩建业, 张 强, 刘春潮, 牛金龙

(西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘 要: 在医用纯钛表面先采用阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管预涂层, 然后通过 AgNO_3 溶液浸泡和紫外光照射处理实现银颗粒在预涂层上的固定, 再经过微弧氧化处理制备出载银多孔涂层。利用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、X 射线光电子能谱 (XPS) 对涂层表面形貌、载银量、银元素纵向分布及特征进行了表征, 并通过金黄色葡萄球菌检验了涂层的抗菌性能。结果表明: 两步电化学法可以在纯钛表面制备出含银量较高的多孔涂层, 涂层中银元素大部分以纳米颗粒形式存在, 涂层表面和最外层 Ag 元素主要以氧化物的形式存在, 而沿涂层法向向内 Ag 单质与 Ag 氧化物共存, 且涂层具有良好的抗菌性能。

关键词: 多孔涂层; 载银; 阳极氧化; 微弧氧化; TiO_2 纳米管

中图分类号: TG174.4; R318

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)05-0083-07

Preparation of Ag-loaded Porous Coatings on Commercially Pure Titanium by Two-step Electrochemical Method

YU Sen, YU Zhen-tao, HAN Jian-ye, ZHANG Qiang, LIU Chun-chao, NIU Jin-long

(Northwest institute for nonferrous metal research, Xi'an 710016)

Abstract: The pre-coatings were prepared on commercially pure titanium by anodic oxidation, then soaked in the AgNO_3 solution followed by UV irradiation treatment, and the Ag-loaded porous coatings were finally prepared after micro-arc oxidation treatment. The surface morphologies of the Ag-loaded porous coatings and the amount and chemical characteristics of Ag in the coatings were characterized by using scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), and electron spectroscopy for chemical analysis (XPS). The staphylococcus aureus was used to evaluate the antibacterial activity of the coatings. The results show that the TiO_2 porous pre-coatings created by anodic oxidation has a high adsorption capacity of silver, and the coatings prepared by two-step electrochemical method still contains a high amount of silver. Most of the particles are nano-silver. The Ag-loaded porous coatings prepared by two-step electrochemical method have good antibacterial properties.

Key words: porous coatings; Ag-loaded; anodization; micro-arc oxidation; TiO_2 nanotubes

0 引 言

钛合金凭借其优良的生物相容性、耐腐蚀性和综合力学性能逐渐成为牙种植体、骨创伤产品以及人工关节等人体硬组织替代物和修复物的首选材料。随着生物材料产业的高速发展, 以生物材料为中心的感染 (Biomaterial centered infec-

tions, BCI) 已经成了临床上一个非常棘手的问题。文献报道钛合金种植体钉道感染发生率不尽相同, 而需要住院进行抗生素治疗, 取出螺钉或拆除外固定支架的严重钉道感染的发生率平均高达 5.8%^[1], 研究发现细菌在生物材料表面的粘附、繁殖并形成细菌生物膜是引发 BCI 的主要原

收稿日期: 2013-05-06; **修回日期:** 2013-07-24; **基金项目:** * 国家科技支撑计划 (2012BAI18B02); 国家自然科学基金 (31100693, C100302); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (2012CB619102); 国家高技术研究发展计划 (863 计划) (2011AA030101)

作者简介: 余森 (1982-), 男 (汉), 湖北黄冈人, 工程师, 硕士; **研究方向:** 医用金属材料及其表面改性

网络出版日期: 2013-09-25 17:27; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130925.1727.007.html>

引文格式: 余森, 于振涛, 韩建业, 等. 纯钛表面两步电化学法制备载银多孔涂层 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(5): 83-89.

因^[2]。因此,对钛合金植入材料进行表面改性,从而赋予其抗菌性能是目前生物材料领域内的一个研究热点。而随着近年来人们对抗生素的使用越来越谨慎,以载银涂层为代表的无机抗菌涂层因其广谱杀菌、无耐药性、低毒副作用等优势越来越受到人们的关注^[3]。

热喷涂法获得的载银 TiO_2/HA 复合抗菌涂层已经证明了其抗菌有效性,但其膜层质量差,容易从基体上剥落,限制了它的进一步临床应用^[4]。而采用微弧氧化技术可获得生物相容性优、生物活性好、膜层质量高的涂层。现有研究在微弧氧化(MAO)电解液中加入 AgNO_3 的方法可以得到含银离子的无机抗菌涂层^[5],但因电解液导电性提高反应剧烈,电解液升温迅速,电解液对氧化膜的溶解作用增强,致使膜厚与硬度显著下降,且溶液易飞溅,膜层也易被局部烧焦或击穿^[6]。因此部分现有研究采用降低 AgNO_3 掺入浓度的方法^[7],同时又使进入膜层的银含量大大降低,难以形成有效的抗菌效果,特别是种植体术后感染呈现一定的周期性和长期性^[8],过低的银含量将无法有效解决这些问题^[9]。文中采用复合微弧氧化技术,通过预涂层来获得载银涂层,目前还鲜有此类报道。

文中在微弧氧化之前采用阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管作为预涂层,并将银或银盐沉积在其表面,再采用与普通微弧氧化成分相同的电解液和工艺参数对样品进行处理,即通过两步电化学法制备载银多孔抗菌涂层,是制备载银抗菌涂层的一种新思路。

1 试验

1.1 材料

试验样品为 $\Phi 18 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 的商业纯钛 TA2 圆片,依次经 600、1 000 和 1 200 号砂纸打磨后,在金相抛光机上抛光至镜面,分别在去离子水和无水乙醇中超声清洗 15 min 后烘干备用。

1.2 预涂层制备和载银处理

阳极氧化电解液配比为:0.5% NH_4F 、2% H_2O 、97.5% 乙二醇;以 TA2 试样为阳极,铜片为阴极,60 V 恒压,氧化处理 3 h。氧化处理后将样品依次经蒸馏水超声清洗、室温干燥,然后将样品浸入到 1 mol/L 的 AgNO_3 溶液浸泡一定时间,再经紫外光照射 3~5 h,紫外光中心波长为 253.7 nm。

1.3 微弧氧化处理

载有银的预涂层样品进行微弧氧化处理,电解液组成为: β -甘油磷酸钠浓度 0.02 mol/L,乙酸钙 0.16 mol/L,恒压模式,电压 350 V,频率 100 Hz,占空比 30%,处理时间 2 min。

1.4 涂层的表征

将制得的样品通过 SEM 观察形貌,并采用 EDS 检测膜层成分。为确定载银多孔涂层表面的存在状态,对其进行 XPS 测试,对样品进行 6 次 Ar^+ 刻蚀,每次刻蚀时间 60 s,每次刻蚀后进行一次全谱测试, Ar^+ 加速电压为 3 000 V。

1.5 涂层抗菌性能检测

选用最常见的金黄色葡萄球菌菌株(*Staphylococcus aureus*, ATCC6538, 第 6 代培养物)验证涂层的抗菌能力,试验在符合 GB19489 规定的实验室设施和安全管理规定条件下进行。试验分为 2 组,一组为载银微弧氧化涂层(NT-Ag-MAO),另一组为无银普通微弧氧化涂层对照组(MAO)。采用平板涂布法测定其抗菌能力,具体操作流程参考 GB/T 21866-2008 及 GB 4789.2-2010 进行。首先将菌液滴加在载银多孔涂层和无银对照样表面,对照样采用不含银的纯钛微弧氧化涂层,之后将培养液稀释 1 000 倍,加入吐温 80 表面活性剂分散均匀后在 37 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 95%、避光条件下继续培养,培养 1 d 和 4 d 后分别对其进行菌落计数,为获得稳定准确数据,每组数据设置 3 个平行样品,分别标为样品 1、2、3,菌落计数后取其平均值,并依以下公式计算抑菌率:

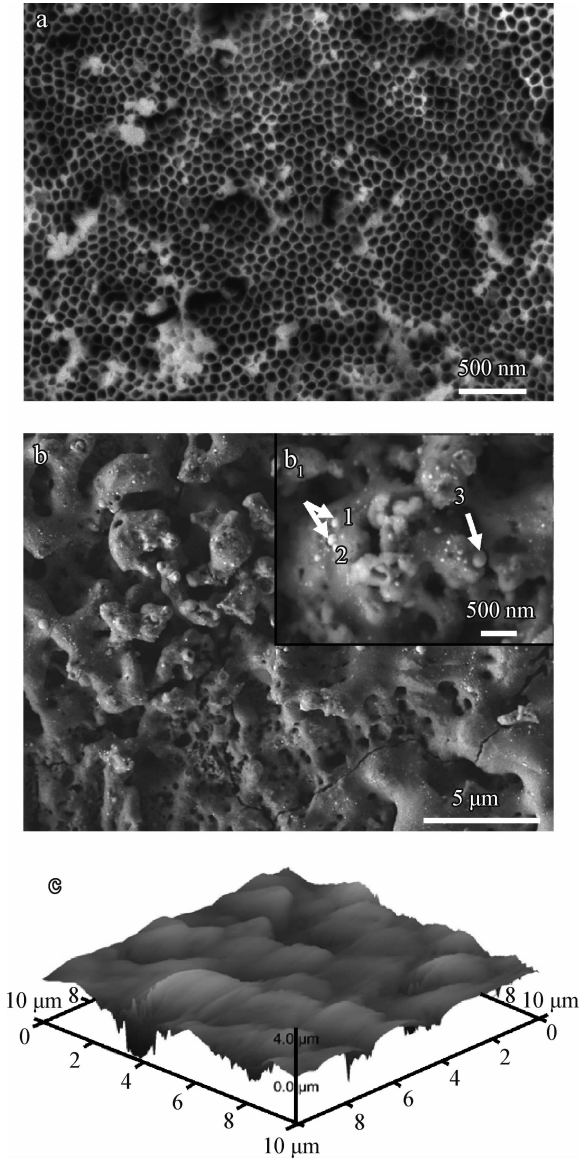
$$\text{抑菌率} = \frac{\text{对照样菌落数} - \text{试验样菌落数}}{\text{对照样菌落数}} \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 载银预涂层

图 1(a)为阳极氧化预涂层载银预处理后的表面形貌,可以看出,TA2 样品经阳极氧化后表面出现了管径在 100~150 nm 的 TiO_2 纳米管阵列。经 AgNO_3 浸泡和紫外光照后,纳米管层表面及内部吸附了一定量的银颗粒。对比试验发现,采用不同浓度的 AgNO_3 溶液浸泡,可获得不同形态的表面,低浓度下吸附在纳米管口的银颗粒呈粒状的居多,大部分直径在微米以下;高浓度

下银呈片状封堵在纳米管膜层表面甚至深入到纳米管内。而且针对不同的载银量需求,可通过改变银盐溶液浓度和浸泡时间调整,如增加银盐溶液浓度和延长浸泡时间均可增加涂层中的银元素含量,但是不能无限增加,达到峰值后效果不明显。同时,TiO₂ 纳米管的管径对银元素进入涂层也有积极作用。



(a) Pre-coatings after Ag-loaded (b) Pre-coatings after micro-arc oxidation (b₁) Enlargement of (b)
(c) AFM morphology

图 1 载银多孔涂层的表面微观形貌

Fig. 1 Surface morphologies of Ag-loaded porous coatings

进一步微弧氧化处理后的样品表面呈现沟壑状(图 1(b)),表面支离,沟壑形态复杂多样,沟壑

突起部分呈熔融液滴状,与普通微弧氧化的多孔、孔洞呈火山口状形貌有较大不同。物质呈现熔融后液态喷溅急冷状,表面粗糙,并有大量的微米以下的小孔,推测可能是由之前的纳米管被熔融后留下的痕迹,这种形貌说明在该处理电压下,先前的预涂层被电弧击穿,TiO₂ 纳米管在微弧氧化的高温下熔融,成功的获得了微弧氧化涂层^[10-16]。有研究表明,一定范围内较大的粗糙度将有利于成骨细胞在种植体表面附着成核,因此有利于术后恢复^[17],因此这种形貌有可能加速植入材料的骨整合进程。同时可见有大量银颗粒均匀的分布在涂层表面(如图 1(b)中箭头 1 和 2),大部分颗粒直径在 100 nm 以下,少数尺寸达到数百纳米,且呈熔融的液滴状(如图 1(b)中箭头 3),还有相当一部分银颗粒镶嵌在粗糙表面的内部或孔洞处。物理吸附的银在术后初期会在体液中过快释放导致银离子浓度过高可能带来细胞毒性^[18],并导致后期抗菌能力过快衰减,难以实现抗菌剂的缓释和长期抗菌。文中得到的镶嵌状态的银将有可能减轻这一问题,详细结果有待于进一步的细胞试验来验证。

图 1(c)的 AFM 检测结果也呈现出与普通 MAO 涂层完全不同的三维形貌,表面高低起伏,有部分深超过 1 μm 的沟壑,Rq 值达 472 nm,Ra 达值 332 nm。分析认为由于纳米管是空心管,每一根都可认为是一个缺陷,预涂层可提供的放电点数量非常多,放电均匀且每次放电能量较小,因此未出现直径较大的孔洞。

由此可见,借助阳极氧化预涂层粗糙多孔的高比面积结构可获得较好的吸附载银能力,为下一步的微弧氧化制备抗菌涂层打下了基础。

2.2 涂层组成及元素特征

图 2 是载银多孔涂层表面白色颗粒的 EDS 图谱。图中表明,涂层表面含有较多的 Ag 元素和 Ca、P、Ti、O 元素,随机选取不同区域进行 EDS 测试,银元素质量分数分别为 2.53%、4.3%、4.79%,局部区域达到了 8.85%,并且膜层中检测到了 Ca、P 的存在。这说明电解液中的钙、磷元素顺利的引入了膜层,预处理措施并未影响其进入膜层,通过调整电解液成分,可制备出生物活性良好、具有不同钙磷比的含银复合抗菌涂层。Ti 和 O 元素主要来源于表面阳极氧化所生成的钛的氧化物。但并未检测到 N 元素的存在,说明 AgNO₃

分解完全,表面几乎没有硝酸盐残留。

同时对涂层表面的白色颗粒进行的 EDS 点扫描结果证实其为银颗粒。

对涂层横截面进行 EDS 线扫描,考察 Ca、P、Ag 等元素的分布情况如图 3 和表 1 所示。由图可见,涂层最外侧 Ca 含量最高,并沿垂直于涂层向内含量递减,而涂层中 P 含量随涂层深度变化并不明显。已有研究指出^[19],微弧氧化过程中电

解液组分进入涂层的方式有扩散和电泳两种^[14],也对钛合金微弧氧化过程中 Ca、P 进入机制进行了研究,认为扩散和电泳分别是 Ca、P 进入涂层的机制。这说明预涂层处理并未影响到 Ca、P 进入载银多孔涂层,且 Ca、P 进入涂层的特点并未发生改变,沿截面分布特点与普通微弧氧化相似。而 Ag 元素主要分布于涂层最表面,这主要是由银元素的引入方式决定的。

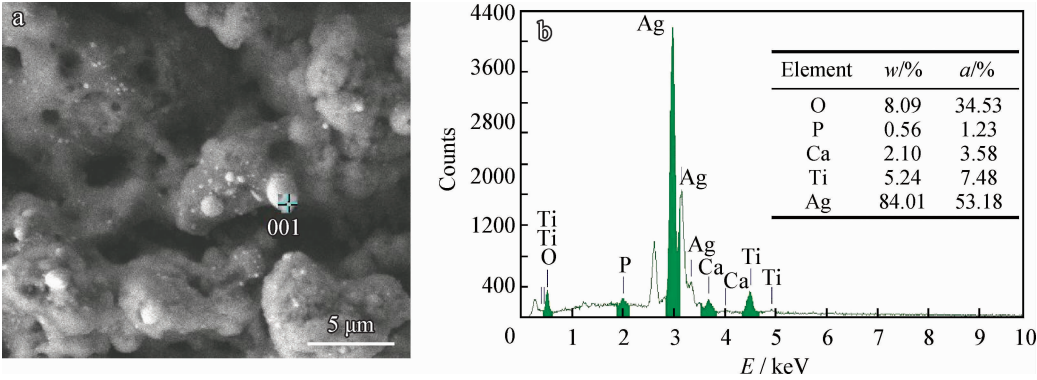


图 2 载银多孔涂层表面形貌及颗粒微区 EDS 图谱

Fig. 2 Morphology and EDS spectra of the Ag-loaded porous coatings

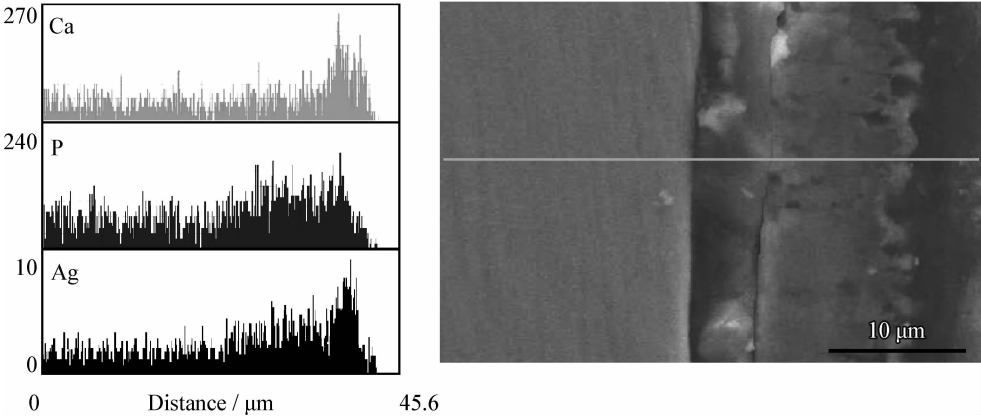


图 3 载银多孔涂层中 Ca、P、Ag 元素沿横截面分布

Fig. 3 Vertical distribution of Ca, P, Ag elements in the porous coatings incorporated with silver

表 1 载银多孔涂层不同区域中部分元素的含量(质量分数/%)

Table 1 Content of the typical elements of the Ag-loaded porous coatings (w/%)

Area	Ag	Ca	P
Middle	2.53	13.40	5.31
Outer	4.30	15.13	5.43
Inner	4.79	10.21	3.89

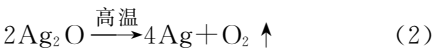
为确定含银颗粒中银的存在形式,对阳极氧化预涂层和微弧氧化载银多孔涂层表面进行 X 射线光电子能谱检测,结果如图 4 所示。图 4(a)可以看出,涂层表面不仅含有较多的 Ag 元素,还含有少量 C 和 F 元素,前者可能是涂层表面吸附的污染物,而后者可能是制备纳米管阳极氧化涂层的残留物。

图 4(b)是对图 4(a)中 Ag3d 峰附近范围进行择程扫描校正后得到的 Ag3d 谱线的放大图。

由于电子的自旋-轨道耦合,使 Ag3d 能级分裂为两个能级。在峰尖位置对应的是 Ag3d 层电子 Ag3d5/2 电子的结合能,而左侧的小峰对应的是 Ag3d3/2 电子结合能。Ag3d3/2 的电子结合能为 374.08 eV,与 Ag₂O 中的 Ag3d3/2 峰相一致。而 Ag3d5/2 的电子结合能约为 368 eV,也对应 Ag₂O 中的 Ag-O 键,其带间的能量差约为 6.08 eV。由此可以认定,阳极氧化预涂层表面的 Ag 元素主要以 Ag₂O 的形式存在。

为确定 Ag 在载银多孔涂层内部的存在状态,文中对样品进行 6 次 Ar⁺ 刻蚀,每次刻蚀时间 60 s,将每次溅射后的 Ag3d 峰附近范围进行择程扫描、校正后得到的 Ag3d 谱线的放大,其图谱如图 4(c)所示。

由图 4(c)可见,检测到的银元素信号强度随溅射时间的增长而降低,峰高降低,且峰尖位置出现了明显的横移,其中 3d5/2 峰位由 367.5 eV 移至 368.2 eV,峰宽出现了明显的宽化,在溅射 240 s 后,还出现了多峰分化的趋势。这说明沿涂层法向向内,银元素的价态出现了变化,峰的宽化和分化说明在此深度处不同价态的 Ag 混合。将数据查表比对后认为,涂层最外层处 Ag 主要以氧化物的形式存在,沿涂层法向向内出现 Ag 单质与氧化物共存,位置越向内,单质含量越高,导致峰出现宽化和分化趋势。分析认为单质银可能是预涂层中 Ag₂O 在微弧氧化过程在高温下分解而来,具体反应如下:



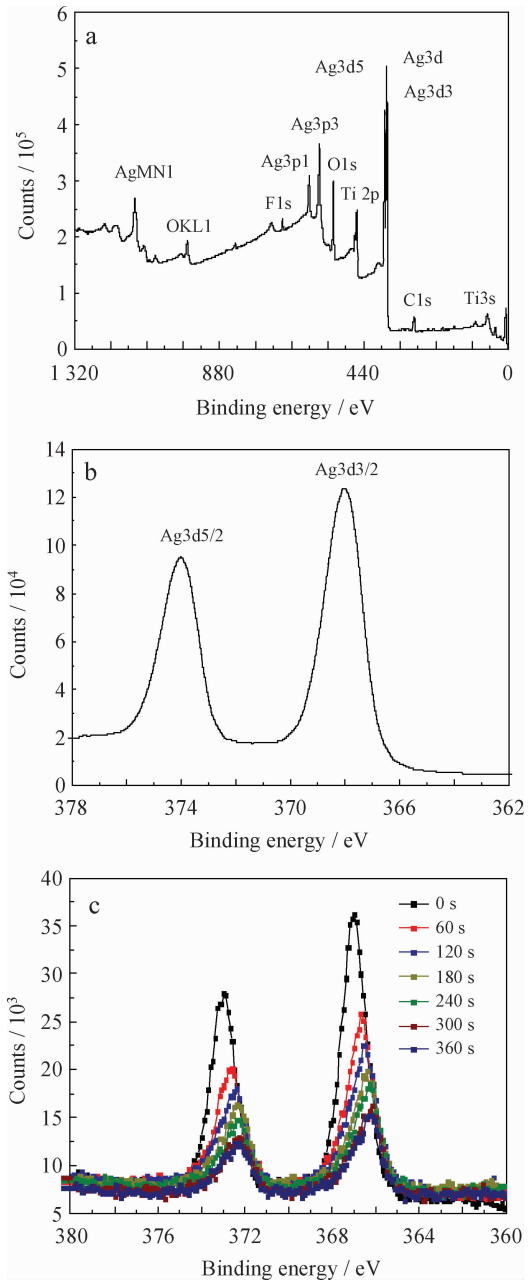
单质银形成后,与电解液及空气中的氧接触,表面又被氧化,形成氧化银,从而导致从薄膜表面纵向向薄膜内部银元素价态发生变化。

涂层内部的银在进入人体后可通过溶出、扩散、离子交换、渗透等物理、化学过程缓慢释放,达到长期抗菌作用,避免了纯物理吸附的银涂层在植入早期快速大剂量释放、后期无效的不足。文中制备的载银多孔涂层的抗菌性能将通过细胞试验等进行精确检测和评价。

2.3 涂层抗菌性能

载银涂层和对照组稀释后菌落生长情况见图 5 所示。通过 Image J 图像识别软件辅助计数统计结果表明载银涂层在 1 d、4 d 的抗菌率分别达到 95.73%和 82.54%,说明载银涂层与无银对照样相比有显著高效的抑菌能力。其抗菌能力随时

间的延长而减弱,但在 4 d 后仍可杀灭细菌总量的 80%以上,有较好的长期抗菌能力。



(a) TiO₂ nano-tube pre-coating incorporated with silver (b) Ag3d region of TiO₂ nano-tube pre-coating incorporated with silver (c) Ag in the Ag-loaded porous coating after etching under different times

图 4 载银涂层表面 XPS 图谱

Fig. 4 XPS survey spectrum of the Ag-loaded porous coatings

3 结 论

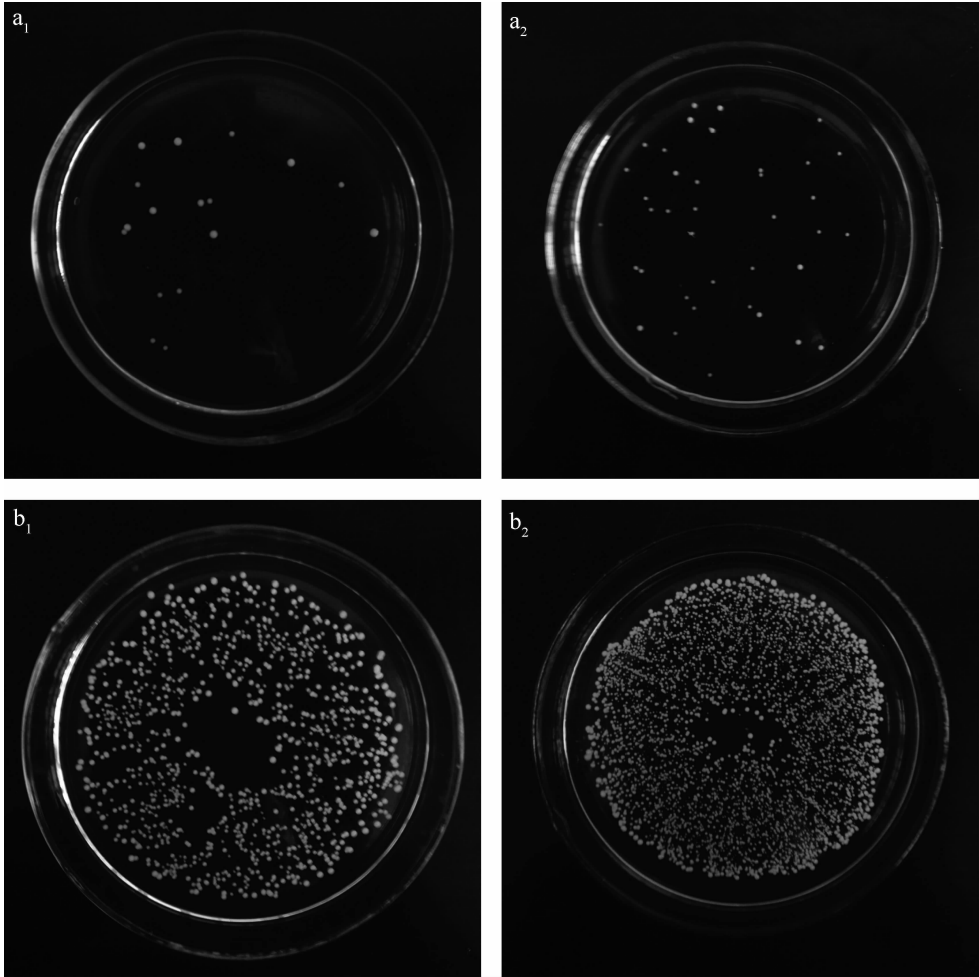
(1) 采用阳极氧化制备多孔预涂层并载银处

理后再进行微弧氧化的两步电化学处理是制备含银量较高的载银多孔涂层的有效途径。

(2) 涂层最表面 Ag 以氧化物形式存在,沿涂层法向向内,单质 Ag 与 Ag 氧化物共存,且涂

层表面银元素含量高于涂层内部。

(3) 载银多孔涂层在 1 d 和 4 d 的抗菌率分别达到 95. 73% 和 82. 54%,具有良好的抗菌性能。



(a) NT-Ag-MAO (a₁) 1 d (a₂) 4 d (b) Contral samples (b₁) 1 d (b₂) 4 d

图 5 试验组和对照组细菌培养 1 和 4 天后菌落聚集情况

Fig. 5 Amount of colony aggregated on NT-Ag-MAO coating and common MAO coating after 1 day and 4 days incubation

参考文献

[1] Green S A. Complications of external skeletal fixation [J]. Clinical Orthopaedics & Related Research, 1983, 180(11): 109-116.

[2] Simon H S, Christin M, Michael S H, et al. Compatibilization of laser generated antibacterial Ag- and Cu-nanoparticles for perfluorinated implant materials [J]. European Polymer Journal, 2011, 47(4): 662-667.

[3] Stobie N, Duffy B, McCormack D E, et al. Prevention of staphylococcus epidermidis biofilm formation using a Low-temperature processed silver-doped phenyltriethoxysilane sol-gel coating [J]. Biomaterials, 2008, 29(8): 963-969.

[4] 储成林, 朱景川, 尹钟大, 等. 医用钛合金及其表面改性 [J]. 材料科学与工艺, 1998, 6(2): 40-44.

[5] Yang G L, Lv X Y, Bai Y Z, et al. The effects of current density on the phase composition and microstructure properties of micro-arc oxidation coating [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 345(1/2): 196-200.

[6] 蒋永锋, 李均明, 蒋百灵, 等. 铝合金微弧氧化陶瓷层形成因素的分析 [J]. 表面技术, 2001, 30(2): 37-39.

[7] Song W H, Ryu H S, Hong S H. Antibacterial properties of Ag (or Pt) - containing calcium phosphate coatings formed by micro-arc oxidation [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2009, 88(1): 246-254.

[8] Chen W, Oh S, Ong A P, et al. Antibacterial and osteo-

genic properties of silver-containing hydroxyapatite coatings produced using a sol gel process [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2007, 82(4): 899-906.

[9] 阮洪江, 范存义, 郑学斌, 等. 载银羟基磷灰石抗菌涂层抗菌性能及对成骨细胞影响的体外实验 [J]. 科学通报, 2009, 54(1): 60-66.

[10] Kakoli D, Susmita B, Amit Bandyopadhyay. Surface modifications and cell-materials interactions with anodized Ti [J]. Acta Biomaterialia, 2007, 3(4): 573-85.

[11] Li Y, Lee I S, Cui F Z, et al. The biocompatibility of nanostructured calcium phosphate coated on micro-arc oxidized titanium [J]. Biomaterials, 2008, 29(13): 2025-32.

[12] Kim D Y, Kim M Y, Kim H E, et al. Formation of hydroxyapatite within porous TiO₂ layer by micro-arc oxidation coupled with electrophoretic deposition [J]. Acta Biomaterialia, 2009, 5(6): 2196-205.

[13] Huang Y, Wang Y J, Ning C Y, et al. Hydroxyapatite coatings produced on commercially pure titanium by micro-arc oxidation [J]. Biomedical Materials, 2007, 3(2): 196-201.

[14] Yu S, Yu Z T, Han J Y, et al. Biocompatibility and osteoconduction of active porous calcium-phosphate films on a novel Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb biomedical alloy [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 85(2): 83-115.

[15] Huang H H, Pan Szu Jung, Lai Y L, et al. Osteoblast-like cell initial adhesion onto a network-structured titanium oxide layer [J]. Scripta Materialia 2004, 51(11): 1017-21.

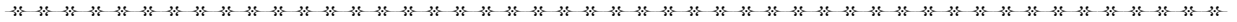
[16] Li L H, Kong Y M, Kim H W, et al. Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation [J]. Biomaterials, 2004, 25(14): 2867-75.

[17] Rolando A Gittens, Taylor McLachlan, Rene Olivares-Navarrete, et al. The effects of combined micron-/submicron-scale surface roughness and nanoscale features on cell proliferation and differentiation [J]. Biomaterials, 2011, 32(13): 3395-400.

[18] Bellantone M, Williams H D, Hench L L. Broad-spectrum bactericidal activity of Ag₂O-doped bioactive glass [J]. Antimicrob Agents Chemother, 2002, 46(6): 1940-5.

[19] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering [J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 122(2/3): 73-93.

作者地址: 陕西省西安市未央区未央路 96 号 710016
西北有色金属研究院
Tel: (029) 8622 2297
E-mail: yusen_1982@163.com



• 学术动态 •

国家发改委等五部委开展再制造产品“以旧换再”试点工作

为贯彻落实循环经济促进法和国家“十二五”规划《纲要》精神,按照《循环经济发展战略及近期行动计划》的要求,国家发改委、财政部、工信部、商务部和国家质量监督检验检疫总局将组织开展再制造产品“以旧换再”试点工作,并下发《关于印发再制造产品“以旧换再”试点实施方案的通知》(发改环资[2013]1303号),对该工作提出了明确要求。同时,开展再制造产品“以旧换再”的试点工作也是落实国务院常务会议提出的“加快发展节能环保产业、推动再生产品消费”精神的重要举措。

再制造是指将旧汽车零部件、工程机械、机床等进行专业化修复的批量化生产过程,再制造产品达到与原有新品相同的质量和性能。与制造新品相比,再制造可大幅节约能源、原材料和生产成本,降低污染物排放,有利于实现充分利用资源、保护生态环境的目的。再制造产品“以旧换再”是指境内再制造产品购买者交回旧件并以置换价购买再制造产品的行为。试点推广工作遵循“手续简便、直接补贴、安全高效”的原则,对符合条件的产品,中央财政按照其推广置换价格的一定比例,通过试点企业对“以旧换再”再制造产品购买者给予一次性补贴。同时,《通知》对实施范围和补贴方式、推广产品应具备的条件、“以旧换再”回收旧件应具备的条件、推广企业应具备的条件、推广方式和监督管理进行了规定。

(摘自中华人民共和国国家发展和改革委员会网)