

干燥和沉积工艺对钛基羟基磷灰石涂层性能的影响^{*}

曹 鑫, 党新安, 杨立军

(陕西科技大学 机电工程学院, 西安 710021)

摘 要: 为了制备生物活性与表面质量良好 HA/TC4 钙磷复合涂层, 对仿生矿化法制备钛基羟基磷灰石过程中, 干燥和沉积次数对涂层表面的影响进行了研究。试验采用划分相同温度梯度的干燥方案, 以 24 h 为总沉积时间, 划分 2 次、3 次干燥和沉积, 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDS)对涂层形貌进行分析。结果表明: 3 次干燥和沉积后, HA 钙磷涂层表面裂纹尺寸控制在宽 5~13 μm 、长 71~269 μm 的范围内, 同时涂层均匀性也得到改善; 3 次沉积后钙磷比为 5.81, HA 的结晶度得到提高。同时, 利用薄膜测厚仪测得 3 次沉积后涂层的厚度从 33 μm 依次增加至 39 μm , 拉伸试验结果显示 3 次沉积后结合强度可以增加至 12.41 MPa。采用仿生法、选择 3 次干燥和沉积后得到的涂层在表面形貌、涂层厚度、生物活性以及表面结合强度等方面均有利于临床应用。

关键词: 羟基磷灰石涂层; 干燥; 沉积; 表面形貌; 结合强度

中图分类号: TG174.4; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2014)05-0125-06

Impact of Drying and Sedimentation Techniques on the Properties of Hydroxyapatite Coating Based on Titanium

CAO Xin, DANG Xin-an, YANG Li-jun

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021)

Abstract: To prepare the calcium phosphate coatings of HA/TC4, which are great in both biological activity and surface quality, the influence of the times of drying and sedimentation on the coating surface was studied in the process of getting the Ti-based HA by bionic mineralization method. A drying scheme with division of the same temperature gradient and total soaking time of 24 h was adopted for the test, in which two and three times of drying and sedimentation were divided, respectively, and scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS) were adopted to analyze the coating morphology. The results show that three times of drying and sedimentation may control the size of cracks on HA calcium phosphate coating surface within 5-13 μm wide and 71-269 μm long, and the coating uniformity is improved as well. The calcium-phosphorus ratio is 5.81 and the crystallinity of HA increases after three times of sedimentation. Meanwhile, the coating thickness increases from 33 μm to 39 μm by film thickness meter. The tensile test results revealed that the bonding strength can increase up to 12.41 MPa. The coating after three times of drying and sedimentation by bionics mineralization methods is more available for clinical applications in morphology, coating-thickness, biological activity, and bonding strength.

Key words: hydroxyapatite coating; drying; sedimentation; surface morphology; bonding strength

0 引 言

羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HA)是人体的

主要骨盐成分,具有良好的生物相容性^[1-3],能和具有优异力学性能钛合金(TC4)形成性能互补,

收稿日期: 2014-05-17; 修回日期: 2014-09-04; 基金项目: * 国家自然科学基金(50972086)

作者简介: 曹鑫(1987-), 男(汉), 陕西西安人, 硕士生; 研究方向: 仿生人工骨 HA 生物活性涂层

网络出版日期: 2014-09-11 17:04; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140912.0832.009.html>

引文格式: 曹鑫, 党新安, 杨立军. 干燥和沉积工艺对钛基羟基磷灰石涂层性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 125-130.

制备出具有二者优点的人工骨材料。目前制备 HA/TC4 钙磷复合涂层的方法很多,其中模仿自然界生理磷灰石的矿化机制,在人体组织液成分十分接近的矿化液中自然沉积磷灰石无机盐晶体的仿生矿化法具有不可企及的优点^[4]。组织矿化液中培养得到的钙磷涂层往往存在表面微裂纹、表面组织相貌不稳定、不均匀等缺陷,涂层植入人体后,在长期使用条件下会出现表面剥落、溶解和侵蚀导致失效,这是由于 HA 钙磷涂层为一种多孔材料,从仿生矿化液中取出的涂层微孔内残留了大量的水分和溶液,在进行干燥时,外部温度的升高会导致通孔内水分由表及里不断蒸发,造成涂层发生收缩变形,当该收缩变形大于涂层抗拉强度时,干裂纹就会由外及里产生,同时封闭孔内水分受热膨胀,会与涂层之间产生负压,当该负压引起的涂层变形大于涂层抗拉强度时,干裂纹就会由内向外产生。

郭智文^[5]等在不同温度热氧化、碱处理后的 Ti-6Al-4V 合金上仿生沉积一层羟基磷灰石陶瓷膜,提高氧化温度可使陶瓷层表面的裂纹先减少后增加,最终在 750℃ 时陶瓷层表面的裂纹最少。刘鹏^[6]等以 NiTi 合金作为增韧相加入到 HA 粉末中,NiTi 合金消耗外加应力做功,以及诱发马氏体相变,通过相变消耗能量,从而进一步降低了涂层产生断裂以及引起裂纹的可能性。Rabiei^[7]等用双重离子束辅助沉积法在钛表面沉积多元 HA 薄膜,并进行热处理,力学性能测试表明 HA 陶瓷膜平均硬度可达 6.4 GPa,杨氏模量 132 GPa。阮建明^[8]等通过加入生物玻璃形成三元系 HA-BG-Ti 的复杂强键结合,使得复合材料界面结合十分紧密。蔡彦丽^[9]等对仿生制备的 HA/Ti 复合涂层进行了热处理,从而提高了 HA 涂层的结晶度,涂层与基体的结合强度也有所提高。

目前国内外大多采用增加中间相和强热强

电激发的方法改善 HA 涂层表面性能,这种工艺条件下 HA 涂层的生物活性容易被破坏,且能量输入难以有效控制。文中采用仿生矿化法自然沉积得到 HA 钙磷涂层,划分多个干燥温度梯度降低表面裂纹扩张,同时控制干燥和沉积两个关键工艺过程的实施次数和间隔时间,利用 XRD 分析涂层物相,SEM 和 EDS 分析涂层表面裂纹、表面形貌、钙磷比,通过涂层力学性能测试综合讨论多次干燥和多次沉积对涂层表面的影响。

1 材料与方法

1.1 HA 涂层的制备

选取金相砂纸磨光的 10 mm×10 mm×1 mm TC4 钛合金基板,分别用无水乙醇、蒸馏水在 HT-200BQ 型超声波清洗机中清洗 30 min (功率密度 40%,温度为 20℃)。清洗后放入 DZF-6050 型真空干燥箱中 37℃ 下恒温干燥 2 h。

用质量分数 18% 的盐酸和 48% 的硫酸混合,在温度为 60℃ 的 HH-2 型恒温水浴锅中处理基板表面 30 min,之后再用蒸馏水超声波清洗 30 min,真空干燥 3 h,再用 10 mol/L 的 NaOH 溶液对表面进行活化^[10]处理,18 h 后清洗干燥。

配置初始 pH 为 7.4 的 SBF 沉积液,在 4℃ 下恒温浸泡 24 h 以获得晶种,首先转移至 37℃ 下浸泡获得涂层^[11-12],然后在 37℃ 下的恒温水浴锅中清洗样品,完成后迅速用滤纸吸干表面水分放入干燥箱中。

1.2 试验分组

试验分 A、B 和 C 3 种,如表 1 所示。3 种试样的浸泡总时间均为 24 h,浸泡温度均恒定在 37℃。样品 A 在前述沉积液中 37℃ 恒温浸泡 24 h 后干燥;样品 B 在 37℃ 恒温浸泡 12 h 后干燥 1 次,再浸泡 12 h 后干燥第 2 次;样品 C 每隔 8 h 取出干燥一次,重复 3 次。干燥分为 20、27、32 和 37℃

表 1 多次沉积样品的试验参数
Table 1 Parameters of the repeatedly deposited samples

Sample	Initial pH of liquid deposition	Temperature/℃	Deposition times	Single soak time/h	Total soak time/h	Drying times
A	7.4	37	1	24	24	1
B	7.4	37	2	12	24	2
C	7.4	37	3	8	24	3

这4个温度梯度,各梯度保温时间为2 h,干燥的终止温度选定为室温 37 ℃,以避免干燥完成后由外界环境与样品之间的温差引起的温度变化进一步产生裂纹。

1.3 SBF 浸泡试验

上述3种试样在沉积液中浸泡24 h,真空干燥后转入标准模拟体液(SBF)中浸泡培养,培养5 d后干燥,3种试样分别标记为A₁、B₁、C₁。

1.4 测试和分析方法

采用D/max2200PC型X射线衍射分析仪对单次沉积前后的涂层表面进行分析,JSM-6390A型扫描电子显微镜观察3种试样和 SBF 浸泡后的A₁、B₁、C₁试样,并用上述设备自带的能谱分析仪测试3种样品的钙磷比。利用数显千分测量规测量3种试样的沉积厚度,在试样表面选择不同位置的3个点测量后计算平均值,记录数据。利用TLD电子试验机测定涂层与基体的结合强度。拉伸时采用环氧树脂拉将试样粘结在拉伸偶之间,压紧试样,放入干燥箱中固化后取出,拉伸构件放入杯套中夹紧后进行缓慢拉伸,拉伸速率1 mm/s,伸棒直径25 mm,最大负荷50 000 N,为减小误差,每组选取3个拉伸试样,记录拉伸结果,计算其平均值。

2 结果与讨论

2.1 XRD 衍射分析

对前处理后和单次沉积后的A组试样进行XRD衍射分析,结果如图1所示。其中曲线1为经过前处理后的钛合金基板XRD衍射图谱,曲线2为样品A获得涂层后的样品的XRD衍射图谱。由曲线2对比羟基磷灰石标准XRD衍射PDF图片知,在2 θ 为26°和32°附近出现强度较弱的HA特征峰,已有厚度较薄的HA涂层生成,这是由于培养时间较短且沉积液未更换所致,多次沉积得到的衍射图与曲线2大致重合,干燥和沉积后会造成涂层沉积厚度的变化,对其物相组成没有较大影响。

2.2 表面裂纹

样品A进行1次沉积和1次干燥,如图2(a)所示,其表面裂纹尺寸超过100 μm ,有明显的干缩现象产生。样品B在两次沉积和两次干燥后,如图2(b)所示,表面裂纹尺寸控制在9~26 μm ,

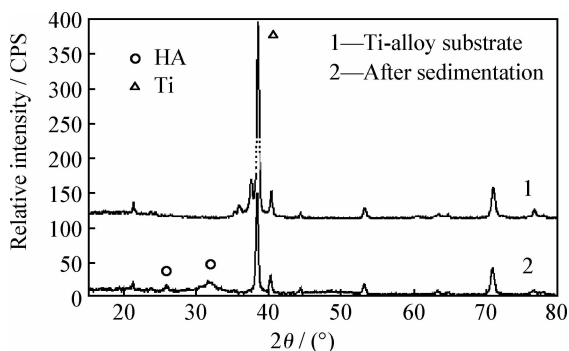


图1 试样A的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of sample A

相较于A组样品两次沉积的涂层厚度较薄,干燥时涂层内水分易蒸发,因此产生的干缩力较小。同样,图2(c)所示的样品C涂层显得非常致密,涂层中已经没有明显的裂纹,只存在宽度约为5~13 μm ,长度约为71~269 μm 的长条状物质。仿生沉积HA钙磷涂层在一定的湿度环境中制取和保存HA钙磷涂层,不会导致涂层较大的收缩变形,干燥时划分多个温度梯度,不会使表面裂纹急剧扩张,保持浸泡温度恒定为37 ℃不会使涂层内部封闭孔膨胀而对其表面造成较大破坏,同时多次沉积和干燥可以使内部水分更加缓慢而充分的蒸发,可以有效地降低裂纹尺寸,防止裂纹的进一步扩展。

2.3 表面形貌

观察不同倍数放大的上述涂层,样品A的磷灰石晶体呈细球状均匀分布,如图3(a₁)(a₂)所示。样品B表面存在一些尺寸不一且不规则分布的块状结晶物,如图3(b₁)所示,结晶物厚度较大,与基底物质存在明显的界面,其晶体形貌也与A涂层的磷灰石颗粒相似,基底物质也呈现出高低起伏的凹坑形貌,如图3(b₂)所示。样品C表面致密均匀地分布着一些条状结晶物,在高倍的SEM下,发现条状物上存在尺寸较大的磷灰石颗粒,而靠近中间涂层上的磷灰石颗粒尺寸更细,分布更为均匀,如图3(c₂)。

分析得知,多次沉积和多次干燥过程中,B和C组温度的频繁变化增加了温度变化的梯度,加之沉积液长时间的使用未更换,造成溶液pH值发生变化,从而引起沉积过程的差异,由此可见,多次沉积造成温度和pH值等参数的浮动,减少了裂纹尺寸和数目,涂层的均匀性得到改善。

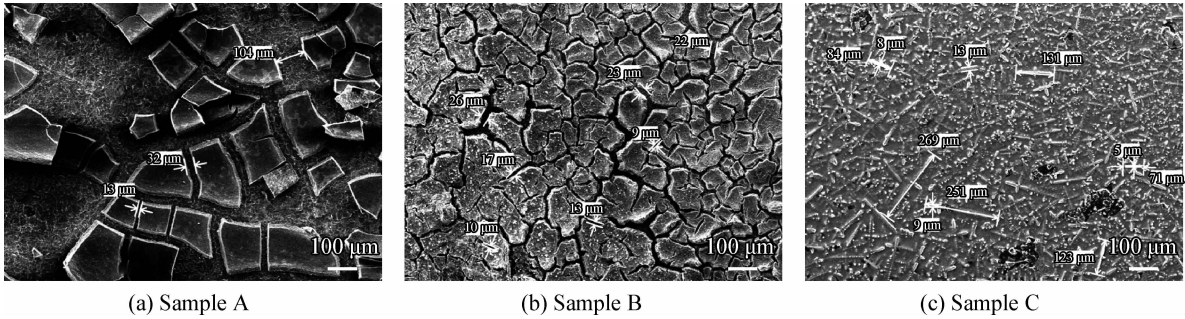


图 2 多次沉积样品的表面裂纹
Fig. 2 Surface cracks of the repeatedly deposited samples

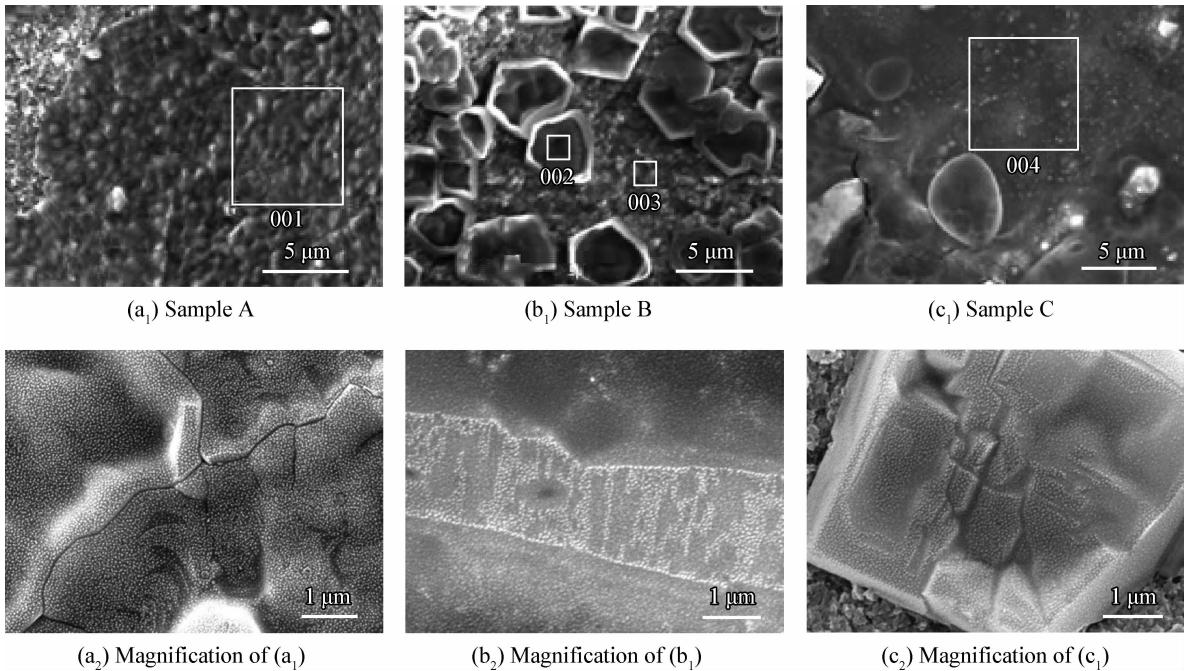


图 3 多次沉积样品的表面微观形貌
Fig. 3 Surface morphologies of the repeatedly deposited samples

2.4 多次短时间沉积对涂层钙磷比的影响

研究证明,仿生法制备的 HA 钙磷涂层的 Ca/P 比越高,涂层中 HA 晶体结晶度越高^[13-14]。对样品表面取面进行能谱分析,各组取面的位置见图 3(a₁)(b₁)(c₁)。能谱分析时,去掉除 Ca 和 P 以外的其他元素。计算 Ca 和 P 的摩尔比时,分别取 Ca 和 P 的相对分子量为 40.08 和 30.97,计算结果如表 2 所示。3 次沉积后的 HA 涂层 Ca/P 达到 5.81,这是因为碱处理后带有负电荷的 TC4 基板不断诱导 Ca²⁺ 沉积,多次沉积过程使 Ca²⁺ 不受区域结合的限制,Ca²⁺ 沉积量显著增加,多次沉积致使涂层 Ca/P 比上升,HA 结晶度得到提高。

2.5 沉积厚度与结合强度的测定

涂层厚度是衡量涂层性能和结合强度的一个重要标准,厚度小于 30 μm 容易在体内溶解,厚度大于 100 μm 会使涂层结合强度不足^[15]。对 3 组试样测量沉积厚度、表面孔隙率、结合强度,结果如表 3。由测试结果可以看出,多次沉积会使沉积层的厚度增加,在对 TC4 基板进行酸碱处理后,带负电荷的物质和碱离子相互作用形成碱性钛凝胶层。

将碱处理后的 TC4 金属基体置于沉积液中,碱性钛凝胶层往周围溶液中释放碱离子,并与周围溶液中的 H₃O⁺ 离子发生交换作用,导致凝胶层附近局部溶液的 pH 值升高, pH 值的升高引

表 2 样品表面能谱分析结果

Table 2 EDX results of the sample surface

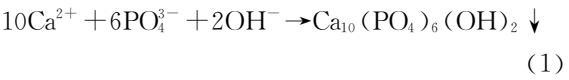
Sample	Position	$w_P/\%$	$w_{Ca}/\%$	$n_P/(10^{-2} \text{ mol})$	$n_{Ca}/(10^{-2} \text{ mol})$	Ca/P
A	(001)	32.02	67.98	1.034	1.696	1.640
B	(002)	30.22	69.78	0.976	1.741	1.784
B	(003)	27.86	72.14	0.898	1.800	2.004
C	(004)	11.75	88.25	0.379	2.202	5.810

表 3 涂层的沉积厚度与结合强度

Table 3 Sedimentary thickness and bonding strength of the coatings

Sample	Thickness/ μm	Bonding strength/MPa
A	33	12.11
B	35	12.28
C	39	12.41

起离子活性增加,溶液中 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 和 OH^- 发生反应(1),形成 HA 涂层,干燥结束的涂层已和基体形成化学结合,再次放入沉积液中未能及时形成结合的区域会继续吸收 OH^- 离子促进 Ca^{2+} 的沉积,相较于 A 组涂层,C 组沉积厚度的增加量较小,由化学反应的可逆性可以得到,当 OH^- 过度消耗得不到补充时,会使反应(1)逆向进行,造成涂层的溶解,通过观测 pH 值的变化速率可以得到:涂层在沉积 16 h 后, Ca^{2+} 的沉积速率会下降,涂层沉积厚度的增加量减小。



由表 3 可见,3 次沉积和干燥后涂层与基体的结合强度有小幅增加。沉积和干燥的过程中,HA 涂层表面一般伴随着先膨胀再收缩的过

程。沉积过程中在库仑力作用下吸收沉积液和空气中的水分和离子,体积膨胀;干燥过程将涂层内外的水分蒸发出来,体积收缩。相较于单次沉积和干燥,3 次干燥后涂层内部水分的蒸发更为彻底,这样更不容易产生封闭孔,HA 颗粒更好的聚集,使得涂层致密性提高,从而结合力提高。同时,观察涂层表面形貌可以得到,3 次干燥后 HA 涂层的表面裂纹减少,这些也促使涂层表面的结合强度提高,但 C 组的结合强度相较于单次沉积的 A 组只增加了 2.5%,这是由于沉积时间短,HA 涂层材料未能在 TC4 基板上充分生长,涂层厚度增加不明显,造成了力学性能上差异不明显。

2.6 生物相容性

将 SBF 中培养 5 d 的 A_1 、 B_1 、 C_1 组取出干燥后,在 6 000 倍的 SEM 下观察磷灰石晶体生长状况(如图 4)。

3 组试样在培养 5 d 后表面均产生了白色的 HA 晶体,这说明利用仿生沉积法在 TC4 钛合金表面制备的 HA 钙磷涂层具备良好的诱导成骨的能力。观察发现 A_1 、 B_1 、 C_1 组表面涂层的致密性依次提高,这是由于 C 组涂层均匀性最好,生长出涂层的 C_1 组表面 HA 晶体紧密排列,因此,多次沉积获得的基础涂层生物活性最佳。

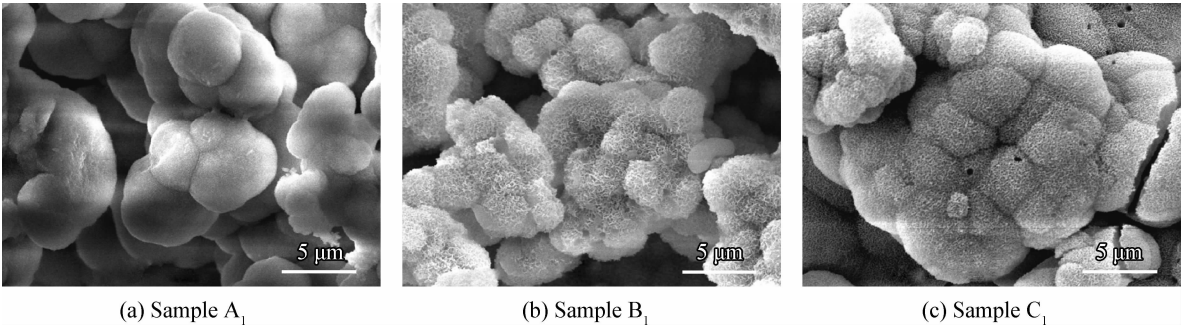


图 4 SBF 培养后样品的表面微观形貌

Fig. 4 Surface morphologies of the samples after fostering in SBF

3 结 论

(1) 多次沉积和多次干燥不会改变涂层表面的物相组成,但使涂层质量得到一定改善。3 次沉积和干燥可以减少 HA 钙磷涂层表面裂纹的数目,同时尺寸也控制在宽 5~13 μm 、长 71~269 μm 范围内,且涂层在高倍电镜下观察最为均匀。

(2) 3 次沉积和干燥后的涂层试样钙磷比显著增加至 5.81,说明多次沉积会导致 HA 结晶度上升。

(3) 多次沉积使得涂层厚度增加,涂层的拉伸试验测试结合强度在 12.11~12.41 MPa,多次沉积和干燥后涂层的结合力略有提高。

(4) 3 组试样在 SBF 中均能诱导类骨羟基磷灰石的生成,表现出良好的生物活性。多次沉积获得的基础涂层生物活性最好。

参考文献

[1] Ruan J. Characterization and biocompatibility evaluation of calcium phosphate biomaterials in vitro [D]. Glas-gow, UK: Strathclyde University, 1998.

[2] Hunt J A, Williams D F. Quantifying the soft tissue response to implanted materials [J]. Biomaterials, 1995, 16: 167-170.

[3] Ruan J. Morphology expression and proliferation of human and rat osteoblasts [J]. Journal of Central South University of Technology, 2001, 8(1): 1-8.

[4] Kokubo T, Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity [J]. Biomaterials, 2006, 27(15): 2907-15.

[5] 郭智文. 钛合金表面生物活性化及仿生长羟基磷灰石研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.

[6] 刘鹏. Ni-Ti/HA 复合材料制备及热弹性马氏体相变增韧机制研究 [D]. 济南: 山东大学, 2012.

[7] Rabiei, Stefan S, Mark R A, et al. Deposition and investigation of functionally graded calcium phosphate coatings on titanium [J]. Acta Biomaterialia, 2009, 5(9): 3563-72

[8] 阮建明, 邹俭鹏. HA-Ti 和 HA-BG-Ti 复合生物材料的力学性能和微观结构 [J]. 中国有色金属学报, 2003(6): 1361-7.

[9] 蔡彦丽, 杨贤金, 崔振铎, 等. 胶原和热处理对 Ti 合金表面 HA 涂层性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2007(S1): 206-209.

[10] 杨辉, 肖兵娟. 碱处理法制备钛合金表面羟基磷灰石涂层 [J]. 硅酸盐通报, 2009(1): 84-89.

[11] 张其翼, 陈继庸, 张兴栋. 多孔钛的制备及磷灰石涂层的仿生沉积 [J]. 四川大学学报(自然科学版), 2003, 40(4): 700-703.

[12] 刘美红. 仿生溶液法制备磷灰石涂层研究新进展 [J]. 生物骨科材料与临床研究, 2005, 2(2): 48-52.

[13] 王秀鹏, 叶建东, 王迎军. 钙磷摩尔比对新型 PCCP+DC-PA 体系骨水泥性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(12): 1582-6.

[14] 张涛, 高杰维, 屈树新, 等. 钙磷物质的量比对磷酸钙骨水泥性能的影响 [J]. 无机化学学报, 2010, 26(6): 957-962.

[15] Chou Y F, Chou W A, Xu Y H, et al. The effect of pH on the structural evolution of accelerated biomimetic apatite [J]. Biomaterials, 2004, 25(22): 5323-31.

作者地址: 西安市未央大学园区
陕西科技大学机电工程学院
Tel: (029) 8616 8298
E-mail: cao_xin_722@163.com

710021

(责任编辑: 王文宇)