

微波烧结法制备羟基磷灰石/TiO₂ 复合涂层

张明玉¹ 蔡文迪² 孙 岚¹ 张正中¹

(1.苏州工业职业技术学院电子与通信工程系,苏州 215104;

2.香港理工大学工业与系统工程学系,香港 999077)

摘 要 钛合金作为骨植入材料具有耐腐蚀和良好的力学性能,但是没有生物活性。以医用钛合金 Ti-6Al-4V 为基体,利用微波烧结在钛合金基体表面成功制备出羟基磷灰石/二氧化钛(HA/TiO₂)复合涂层。利用扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、模拟体液(SBF)对涂层表面形貌、成分、活性进行了分析。结果表明,由 HA 和 TiO₂ 组成的涂层在基体表面分布均匀,并可以在基体表面观察到针状、片状的 HA。SBF 实验结果观察到,HA 在经过涂层的钛合金基体表层持续沉积,形成了更加均匀的片层、针状表层结构,而相比之下没有涂层的钛合金表面仅仅形成了容易脱落的块状表层结构。实验结果说明,表面复合涂层的存在提高了材料表面的生物活性,为骨细胞的进一步粘附生长提供了较好的生存空间。

关键词 微波烧结,羟基磷灰石,钛合金,HA/TiO₂ 复合涂层

Preparation of hydroxyapatite/TiO₂ composite coating via microwave sintering technique

Zhang Mingyu¹ Choy Mantik² Sun Lan¹ Zhang Zhengzhong¹

(1.Electronic and Communication Engineering Department,Suzhou Institute of Industrial Technology,Suzhou 215104;2.Department of Industrial and Systems Engineering,The Hong Kong Polytechnic University,Hong Kong 999077)

Abstract Titanium alloy has good corrosion resistance and good mechanical properties, but it is lack of biological activity. HA/TiO₂ composite coating was successfully prepared on the surface of Ti-6Al-4V titanium alloy via microwave sintering technique. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and simulated body fluid (SBF) were used to analyze the surface morphology, composition and activity of coating, respectively. The results showed that the coating composed of HA and TiO₂ was uniformly distributed on the surface of substrate, and the morphology of needle and flake can be observed. The results of SBF showed that hydroxyapatite continuously deposited on the surface which had composite coatings, and formed more uniform sheet and needle-like surface structure compared with pristine titanium alloy which surface only formed massive structure that easy to fall off. These results indicated that HA/TiO₂ coating can improve the bioactivity of material, and provided a better living space for the further growth of bone cells.

Key words microwave sintering, hydroxyapatite, titanium alloy, HA/TiO₂ composite coating

钛和钛合金因为具有相对低的模量、良好的抗疲劳强度、容易加工成型、耐腐蚀、无毒无害等性能而广泛应用于医疗设备行业,特别是作为人体内硬组织的替代物。但是,钛和钛合金因为存在某些特定的缺点,如骨诱导性能差、不耐磨损,而无法完全满足所有的医疗需要。生物活性涂层可以有效地在

材料表面形成化学屏障,既可以阻止金属离子从植入的材料中扩散到人体组织,又可以诱导骨组织在材料表面沉积^[1]。因此将制备的生物活性涂层涂于钛或者钛合金的表面可以实现非常好的生物活性、化学稳定性和抗磨损性^[2]。羟基磷灰石(HA)是人体骨骼的主要无机组分,在植入体内后成分中的钙

基金项目:香港政府创新及科技基金 ITF 项目(ITS/381/14);国家自然科学基金青年项目(11404322);苏州工业职业技术学院科技项目(SGYKJ201707);江苏省高职院校青年教师企业实践培训项目(2017QYSJPX021);苏州市社会科学基金项目(2017LX122);苏州工业职业技术学院科研启动基金项目(2017kyqd005);沃尔兴科技创新项目(2018);东吴柔性智力集聚计划

作者简介:张明玉(1987-),男,博士,讲师,主要从事复合材料加工制备的研究。

和磷会游离出材料的表面作为有益元素被身体吸收,并在表面生长出新的组织^[3]。因此,HA 涂层早已广泛应用于整形外科中。虽然 HA 具有典型的生物活性,但是很难直接将其粘附于材料基体的表面。TiO₂ 很容易粘附于钛合金的表面,但其生物活性要比 HA 低很多。因此,结合两者优点的复合涂层引起了越来越多研究人员的关注^[4-6]。

香港理工大学的邓贤泽教授带领的研究队伍提出了一种新型的热处理工艺——微波烧结技术^[7-11]。该技术在烧结材料表面涂层的过程中,利用微波进行加热。与传统的加热方法相比,微波具有快速加热、加快化学反应的优势,因此可以大大提高反应速率,缩短涂层烧结时间,具有高效节能的优点^[12]。本研究利用该方法通过碱处理对医用钛合金进行表面改性,成功制备出表层有 HA/TiO₂ 涂层的钛合金,并对合成的涂层进行了表征和初步的生物活性评估。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

医用钛合金 Ti₆Al₄V 板材(厚度约为 1mm)加工成 2cm×1cm 的钛片,使用 #800 的 SiC 砂纸将钛片打磨到表面光滑没有机械加工痕迹为止。分别用无水乙醇、丙酮、去离子水配合超声波清洗,时间均为 20min,之后浸泡在 5mol/L NaOH 溶液中。然后以 NaOH 的溶液在 60℃ 水浴中处理 48h,最后用蒸馏水清洗干净备用。微波烧结仪器由广州凯棱工业用微波设备公司制造,图 1 为该微波仪器的构造简图,仪器内部腔体容积大小为 0.45m×0.4m×0.3m,在左、右和后面各有一对多模谐振腔磁控管。内部放有氧化铝隔热皿,器皿的盖子上有吸收过量微波的 SiC 涂层。

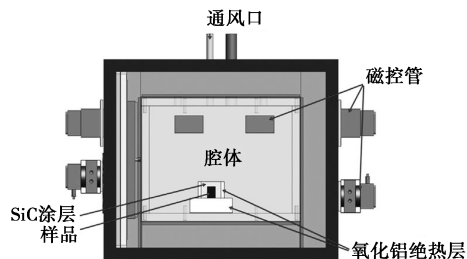


图 1 微波烧结器简图

1.2 实验过程

1.2.1 复合涂层的制备

将 5mL 钛酸乙酯[(CH₃CH₂O)₄Ti]缓慢滴入搅拌中的 50mL 无水乙醇中,随后滴加 7.5mL 乙

酸,再缓慢滴入 5mL 蒸馏水,剧烈搅拌后用硝酸调节 pH≈4,搅拌反应 24h 制备 TiO₂ 溶胶。将 1.94g HA 加入 50mL 乙醇溶液超声分散形成悬浊液,之后将悬浊液倒入 TiO₂ 溶胶中超声搅拌形成混合溶胶。采用辊涂法将制备的胶液均匀的涂抹在经过 NaOH 处理后的钛合金表面。放入真空干燥箱中进行密封老化 24h,之后放入微波炉中 800W 烧结 15min,自然冷却降温后取出。

1.2.2 涂层检测及生物活性评估

采用 Rigaku Smart Lab 9 Kw X 射线衍射仪(XRD)分析基体和涂层表面的成分,扫描范围为 20~60°,扫描速度为 2°/min。利用 JSM-6360LV 扫描电子显微镜(SEM)观察喷金试样的涂层表面形貌。利用 SBF 溶液检测涂层的生物活性。改良型 SBF 离子浓度如表 1 所示。按照文献[13]要求分别进行 3、7 和 14d SBF 模拟 HA 生长实验,实验结束后用蒸馏水冲洗后常温晾干。

表 1 改良型 SBF 离子浓度

离子	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
浓度/(mmol·L ⁻¹)	142.0	5.0	1.5	2.5
离子	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
浓度/(mmol·L ⁻¹)	103.0	10.0	1.0	0.5

2 结果与讨论

2.1 氢氧化钠溶液处理对基体表面的影响

图 2(a)为原始的钛合金表面形貌图,虽然经过打磨,在电镜下依然可以看到基体表面分布有微小的凹凸不平,表面也残留一些加工痕迹。图 2(b)为 NaOH 溶液处理 48h 之后钛合金表面形貌,对比可

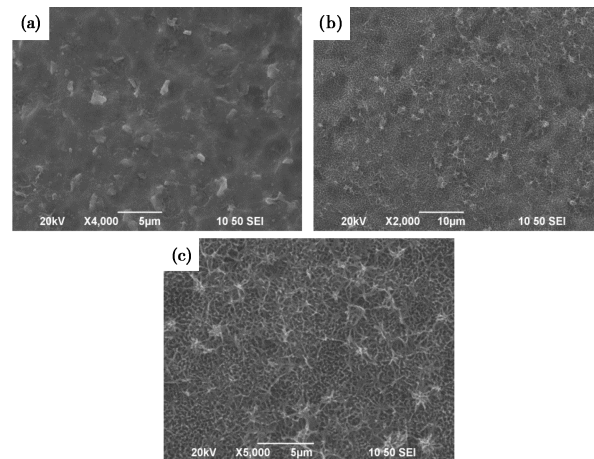


图 2 未处理的钛合金(a)以及处理后(b)、(c)的钛合金表面 SEM 图

以发现,经过 NaOH 处理之后,表面的凹凸不平有所改善。图 2(c)对进一步处理后的钛合金进行局部放大,可以看出钛合金表面,由于 NaOH 的刻蚀作用,形成了多孔的蜂窝状形貌,表面微孔结构得到优化,这种形貌有利于进行进一步的涂覆。

2.2 HA/TiO₂ 复合涂层的表征分析

图 3 为制备的涂层表面的 SEM 图。对比图 2(a)原始钛合金的形貌可以看出,整体涂层[图 3(a)]在基体表面分布均匀,无裂纹。图 3(b)为涂层表面的进一步放大,可以看出涂层表面分布有大量针状、片状的晶粒,晶粒之间有粘连现象,晶粒发育完整,晶粒的存在大大增加了涂层的表面积,为 HA 的进一步沉积和骨细胞的生长提供了良好的环境。

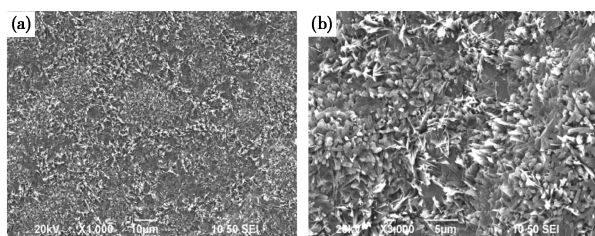


图 3 涂层表面形貌 SEM 图

[(a)涂层形貌;(b)涂层放大]

图 4 中显示了有复合涂层的钛合金和未进行涂覆的原始钛合金表面的 XRD 衍射图谱。从图上可以看出,经过微波加热烧结后,拥有涂层的钛合金出现了 HA 和 TiO₂ 的峰,对比未有涂层的原始钛合金的谱图可以发现,Ti 的峰明显变弱,这可能是由于涂层较厚且均匀致密,X 射线很难穿透涂层使基体参与衍射,因此导致基体的峰大大减弱,这也说明了涂层在基体表面分布均匀。

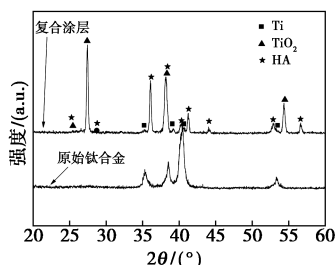


图 4 原始钛合金和涂层的 XRD 谱图

2.3 涂层生物活性的评估

生物材料是否具有骨诱导性的先决条件是,能够在人体生理环境中使其表面自发诱导类骨磷灰石的形成。模拟体液(SBF)是一种亚稳定溶液,是含有钙离子及磷酸根离子的磷灰石过饱和溶液,其 pH=7.4 能更好的在体外模拟体液,广泛用于体外

生物活性材料的评估,可形成骨样的磷灰石。图 5(a)一图 5(c)分别是原始钛合金在 SBF 溶液中浸泡 3、7、14d 之后的表面 SEM 图。对比图 2(a)原始的钛合金表面形貌,从图 5(a)和图 5(b)上可以看出浸泡 3d 和 7d 之后表面形成了少量的羟基磷灰石沉积,但浸泡 14d 之后[图 5(c)]表面形成的羟基磷灰石开始脱落,有大量的裂缝出现,晶粒的尺寸较大。图 5(d)一图 5(f)为有涂层的钛合金经 3、7、14d SBF 实验表面形貌结构。可以看出,表面持续不断的有片状 HA 沉积,致密均匀、无裂痕,得到的 HA 复合涂层为致密均匀的针状纳米棒,与人骨的 HA 形貌相似,且涂层表面存在大量的孔隙,这有利于成骨细胞的粘附生长。沉积涂层均匀致密不易发生破裂,且可以保证涂层多隙粗糙的微观结构,更有利于钛合金与骨组织的结合。从实验结果可以得出,拥有 HA/TiO₂ 涂层的钛合金能够促进模拟体液中大量钙磷盐离子的沉积,涂层表面形成的纳米级针状形貌与人体牙釉质的磷灰石晶体形态极为相似。当涂层材料的晶体大小和形貌接近于人体自然骨时,其涂层的生物相容性和骨传导特性将会得到极大的提高^[14]。并且疏松多孔、粗糙不平,这直接增加了陶瓷层的微观表面积,能为新生骨组织的生长提供更多的接触面,有利于实现表层和骨细胞组织的结合,对骨组织的生长有一定的帮助。此外,表面的疏

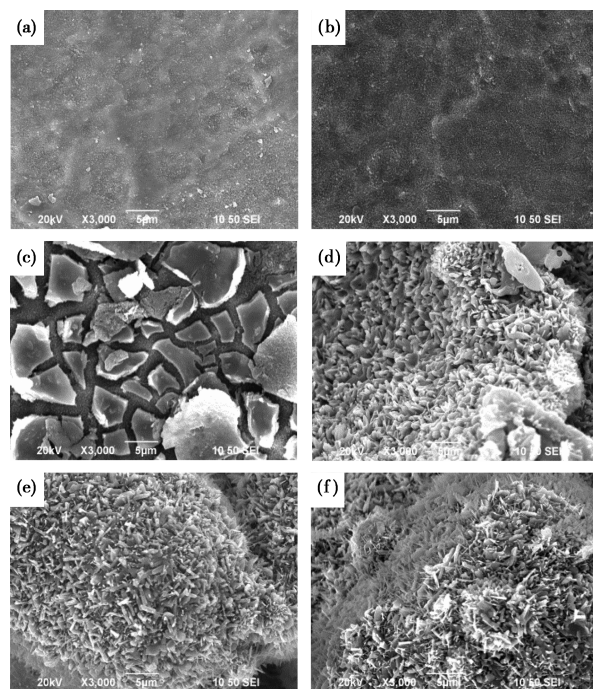


图 5 SBF 实验后钛合金表面的 SEM 图

[原始钛合金:实验天数(a)3d;(b)7d;(c)14d]

有涂层的钛合金:实验天数(d)3d;(e)7d;(f)14d]

松结构及微孔有利于组织液的循环,能使骨组织长入并与之相互嵌插长成一体。

3 结论

利用微波烧结法在钛合金表面成功制备了HA/TiO₂ 复合涂层,涂层在基体表面分布均匀,大量晶粒的存在扩大了表面积,为HA的沉积和成骨细胞生长提供了良好的生长空间。在模拟体液中浸泡14d后,涂层表面无裂纹,表面沉积了大量的亚微米级别的颗粒沉积产物,形成分布均匀、大小一致的类骨磷灰石。相比之下未涂层的钛合金表面形成的HA容易脱落,并有大量的裂缝。因此,相比于基体样品,HA/TiO₂ 复合涂层表现出了更高的生物活性。

参考文献

- [1] 王静,张爱琴,许健伟,等.超声微弧氧化在医用钛合金表面制备生物活性涂层[J].材料热处理学报,2016,(10):159-164.
- [2] 张雪姣,郝敏,乔海霞,等.锰和氟共修饰羟基磷灰石陶瓷涂层的制备与表征[J].光谱学与光谱分析,2016,36(3):686-690.
- [3] 付涛,慈勇,徐可为,等.溶胶-凝胶法二氧化钛薄膜诱导沉积磷酸钙层[J].硅酸盐学报,2003,31(4):402-405.
- [4] 黄朝,吴宇,夏海滨,等.微波诱导羟基磷灰石/钛合金界面反应的研究[J].表面技术,2013,42(1):53-55.
- [5] 夏承森,温翠莲,詹晓章,等.微弧氧化法制备镁基羟基磷灰石/碳纳米管复合生物涂层及其性能研究[J].科技导报,2016,34(8):60-66.
- [6] 黄勇,庞小峰,何从军,等.医用钛合金表面羟基磷灰石/二氧化锆梯度复合涂层的制备[J].电镀与涂饰,2011,30(1):78-82.
- [7] 王涛,Wong C T,Tang C Y,等.由钛合金/多壁碳纳米管/纳米羟基磷灰石混合微波烧结而成的复合材料生物安全性的初步评价[J].实用口腔医学杂志,2013,29(2):165-169.
- [8] Chen Ling,Tang Chak Yin,Ku Harry Siu-lung,et al.Microwave sintering and characterization of polypropylene/multi-walled carbon nanotube/hydroxyapatite composites[J].Composites Part B:Engineering,2014,56(1):504-511.
- [9] Choy Man Tik,Tang Chak Yin,Chen Ling,et al.In vitro and in vivo performance of bioactive Ti6Al4V/TiC/HA implants fabricated by a rapid microwave sintering technique[J].Materials Science and Engineering:C,2014,42:746-756.
- [10] Tang C Y,Wong C T,Zhang L N,et al.In situ formation of Ti alloy/TiC porous composites by rapid microwave sintering of Ti6Al4V/MWCNTs powder[J].Journal of Alloys and Compounds,2013,557:67-72.
- [11] Tang C Y,Zhang L N,Wong C T,et al.Fabrication and characteristics of porous NiTi shape memory alloy synthesized by microwave sintering[J].Materials Science and Engineering:A,2011,528(18):6006-6011.
- [12] Huan Zhou,Maryam Nabiyouni,Sarit B,et al.Microwave assisted apatite coating deposition on Ti6Al4V implants[J].Materials Science and Engineering:C,2013,33(7):4435-4443.
- [13] Kokubo T,Takadama H.How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? [J].Biomaterials,2006,27(15):2907-2915.
- [14] 董志红,聂志萍,周长春.自然唾液中介孔生物活性玻璃诱导牙釉质仿生再矿化研究[J].无机材料学报,2016,31(1):88-94.

收稿日期:2017-03-31

修稿日期:2017-05-24

学习自然:基于仿生莲蓬结构的高性能 SERS 基底

表面增强拉曼散射光谱(SERS)是一种可以提供被测物组分和分子结构信息的超灵敏检测技术。SERS 中信号的增强主要来自于光与基底之间的电磁作用,这种作用会通过等离子体共振激发使得电磁场得到极大的增强。电磁场会局域于基底上小于 10nm 的间隙以及锐利的尖端,一旦目标分子落于这些热点,它们的拉曼散射信号会被极大的增强。

高灵敏度和高重复性是 SERS 检测技术中最重要的两个性能指标。金属纳米颗粒的胶状悬浮液具有非常高的检测灵敏度,甚至可以达到单分子检测的要求,但是纳米颗粒的团聚会造成检测结果的不可重复性。因此,组装具有均匀和稳定分布的低于 10nm 间隙的 SERS 结构

具有重要意义。

近期,中国科学院理化技术研究所贺军辉课题组受自然界莲蓬结构的启发,设计了一种新颖的仿生莲蓬结构 SERS 基底。该基底具有可控的纳米间隙,有限时域差分计算(FDTD)证实均匀分布的小于 10nm 的环状间隙显著增强了局域电磁场。该基底对于罗丹明 6G 的检测限达到了 10~12M 并且相对标准偏差为 4.1%~8.0%。罗丹明 6G 的拉曼信号强度与其浓度具有良好的线性关系,所以该 SERS 基底可用于定量拉曼检测。更为重要的是,该基底可用于类蛋白-β 寡聚物的检测,因此在阿尔兹海默症早期检测方面具有应用前景。

(新型)