

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0306-04

等离子喷涂人工骨涂层材料^①

丁传贤, 薛卫昌, 刘宣勇, 郑学斌
(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 等离子喷涂是一种常用的生物医用材料表面改性技术, 被广泛应用于钛等金属人工骨的表面改性。为了满足人工骨涂层的临床应用需要, 近年来发展了一些新的涂层材料和后处理工艺技术。利用火焰蒸汽处理技术对等离子喷涂羟基磷灰石涂层进行后处理, 提高了涂层的结晶度, 降低其在体液中的降解。经碱处理的等离子喷涂钛涂层, 生物活性有了明显的改善。等离子喷涂硅灰石和硅酸二钙陶瓷是一类不同于传统磷酸钙系的新型生物活性材料, 其性能和结构已被初步研究。同时介绍了等离子喷涂人工骨涂层材料在这几个方面的近期研究进展。
关键词: 等离子喷涂; 人工骨涂层; 生物活性; 生物相容性

Plasma sprayed biomedical coatings for artificial bone

DING Chuan-Xian, XU Wei-Chang, LIU Xuan-Yong, ZHENG Xue-Bin
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Plasma spraying technology is widely used to modify the surface of biomedical materials, such as titanium and its alloys. In order to obtain the artificial bone coatings for the application in clinic, some new materials and process were investigated. The crystallinity of plasma sprayed hydroxyapatite coatings are improved by using vapor-flame treatment process, and then the dissolution of hydroxyapatite coating in body fluid decreases. After treated by alkali, the plasma sprayed titanium coating possesses good bioactivity. As the new bioactive coatings, plasma sprayed wollastonite and dicalcium silicate coatings are being researched. New developments of plasma sprayed biomedical coatings for artificial bone were introduced simply.

Key words: plasma spraying; artificial bone coating; bioactivity; biocompatibility

等离子喷涂技术是制备医用生物涂层材料的有效方法。将特定组分的粉末材料经高温熔化后沉积于金属人工骨植入物表面, 形成以韧性金属为骨架, 表面有陶瓷涂层的人工骨与人工关节, 此方法充分发挥了金属和陶瓷 2 类材料的优点。国内外对等离子喷涂羟基磷灰石(HA)涂层和钛涂层的研究报导较多, 并成功地应用于临床试验^[1,2]。在等离子喷涂过程中, HA 涂层受热应力的作用, 与基体的结合较差。此外, 涂层中还含有众多的非晶相和亚稳相, 在体液中容易发生早期降解和溶解, 使 HA 涂层应用受到了一定的限制^[3,4]。为增大植入体与骨组织的结合面积和结合力, 多孔钛被加涂于钛及其合金表面^[2]。但钛涂层不具有生物活性, 难以与骨组织产生有效的骨性结合^[5]。为改善涂层与

骨组织的结合, 本文作者对等离子喷涂 HA 和钛涂层进行了后处理, 对一些新的生物活性材料, 例如硅灰石和硅酸二钙进行了研究。同时, 扼要地介绍了等离子喷涂人工骨涂层材料在以下 3 个方面的近期研究进展: 1) 利用火焰蒸汽处理技术提高等离子喷涂 HA 涂层的结晶度; 2) 利用碱处理技术对钛涂层进行表面活化, 提高涂层的生物活性; 3) 制备了新型的硅灰石和硅酸二钙涂层, 探查了涂层的结构和性能。

1 涂层材料

1.1 羟基磷灰石

羟基磷灰石的化学成分与人体骨骼和牙釉质的

① 基金项目: 国家基础研究发展规划资助项目(G1999064706)
作者简介: 丁传贤(1936-), 男, 研究员, 中国工程院院士。

无机成分相似, 具有优良的生物活性和生物相容性, 能与骨组织产生骨性结合。等离子喷涂羟基磷灰石涂层较为成熟, 国外已广泛用作人工骨植入材料^[1], 国内亦取得了较好的进展。羟基磷灰石粉末在等离子喷涂过程中快速熔化和骤冷凝固, 涂层的结晶度较低, 一般在 40%~55% 之间。在体液中, 较低的结晶度会造成涂层的早期溶解和降解, 影响植入物的使用效果。为了提高涂层的结晶度, 往往采用各种后处理工艺。在喷涂过程中, 采用火焰蒸汽处理技术, 使 HA 涂层的结晶度达到 95% 以上^[6]。图 1 和图 2 所示分别为不同结晶度的 HA 涂层在模拟体液中的溶解度和植入狗皮质骨的结合强度。由图 1 和 2 可知, 高结晶度的 HA 涂层有较小的溶解度和较高的骨结合强度。图 3 所示为涂层植入狗皮质骨的显微照片, 从图 3 可知, 植入狗皮质骨 1 个月后, 形成的新骨填充于植入物与骨的间隙, 高结晶度涂层表面具有较多的新骨形成(图 3(b))。而 HA 颗粒会从低结晶度的 HA 涂层表面分离并溶解(图 3(a))。由此可见, 高结晶度的 HA 涂层具有较好的植入效果。

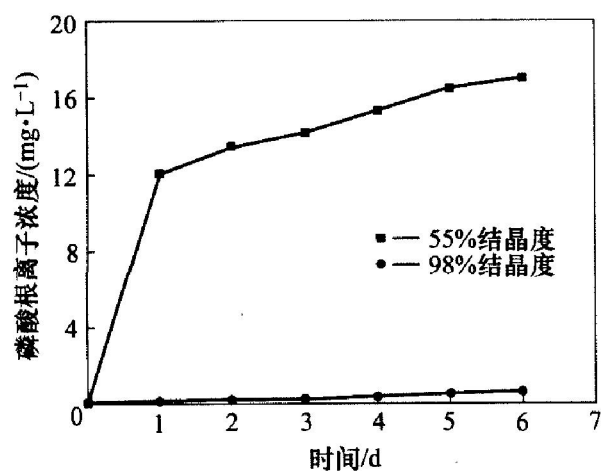


图 1 不同结晶度 HA 涂层浸泡后缓冲溶液中的磷酸根离子浓度

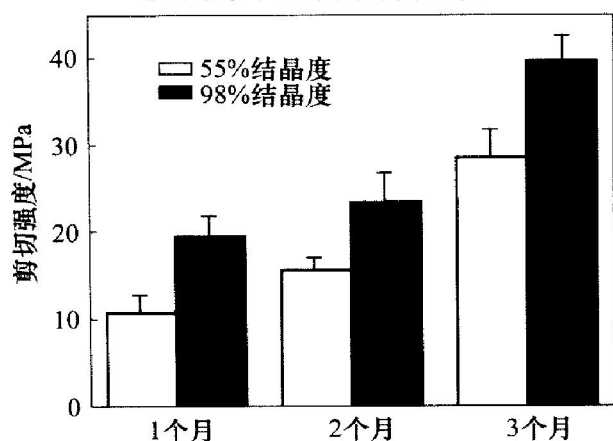


图 2 植入狗皮质骨不同时间后 HA 涂层与骨之间的剪切强度

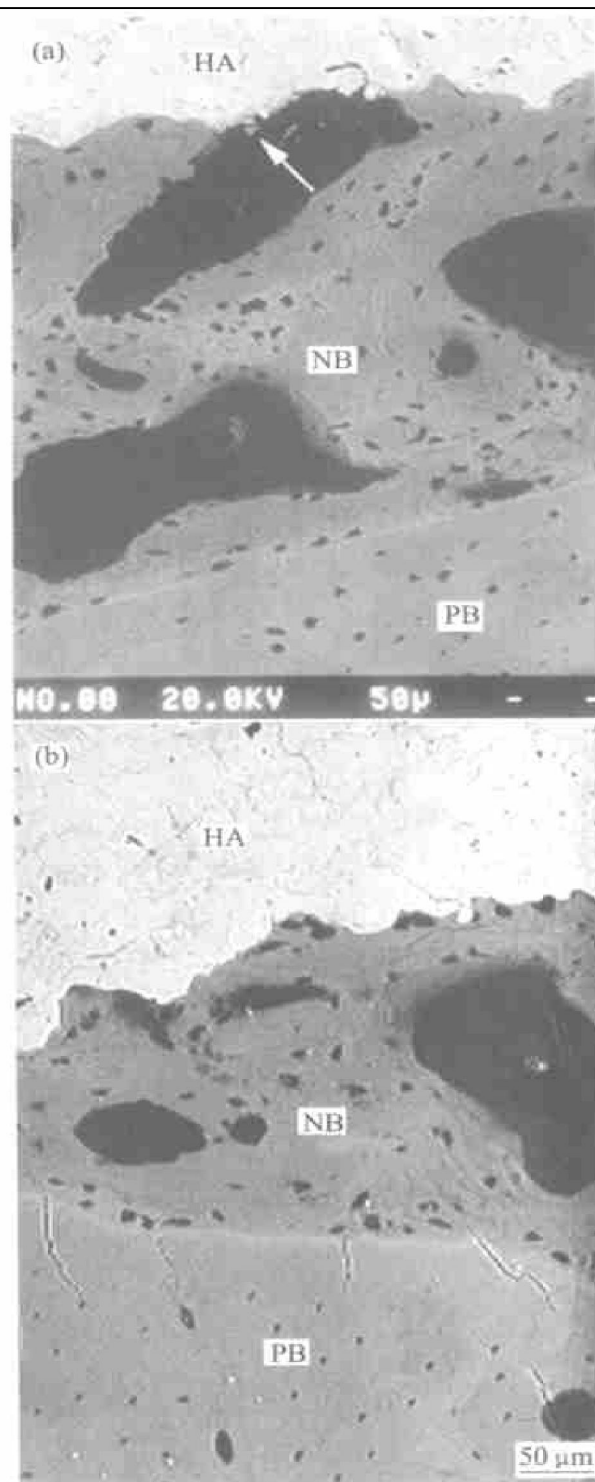


图 3 植入狗皮质骨一个月后的 HA 涂层和骨界面 SEM 形貌

(a) 一低结晶度 HA 涂层; (b) 一高结晶度 HA 涂层 (NB—新骨; PB—原骨)

1.2 改性钛涂层

等离子喷涂钛涂层具有较高的结合强度和良好的生物相容性, 在临床上获得了应用。但钛涂层不具有生物活性, 不能与骨组织产生直接的结合。经碱处理, 钛涂层表面形成纤维状和网状多孔结构, 其组成为 NaTiO_3 三元化合物, 厚度约为 150 nm。此种三元化合物增加了钛涂层的表面活性, 改善了

涂层与骨组织间的结合。图 4 所示为钛涂层植入狗皮质骨的剪切强度, 可知, 改性钛涂层不仅具有较高的剪切强度, 且随植入时间的增加而加大。图 5 所示为钛涂层植入狗皮质骨 3 个月后的显微照片。从图中可以看出, 骨的哈佛氏结构已在其表面形成, 新骨与改性钛涂层结合紧密(图 5(b)), 而未处理的钛涂层与骨之间存在明显的缝隙(图 5(a))。

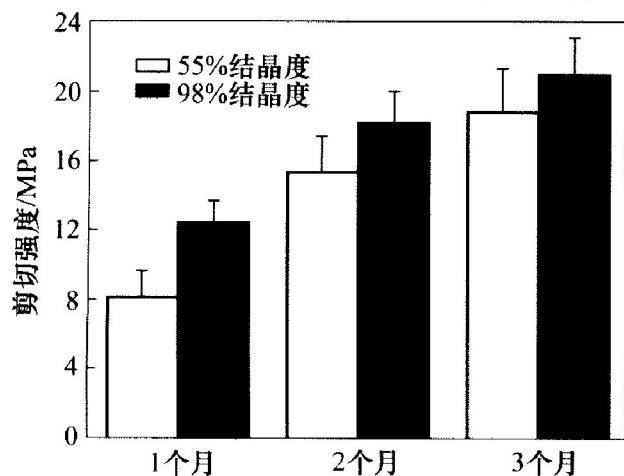


图 4 钛涂层植入狗皮质骨 1、2 和 3 个月后与骨之间的剪切强度

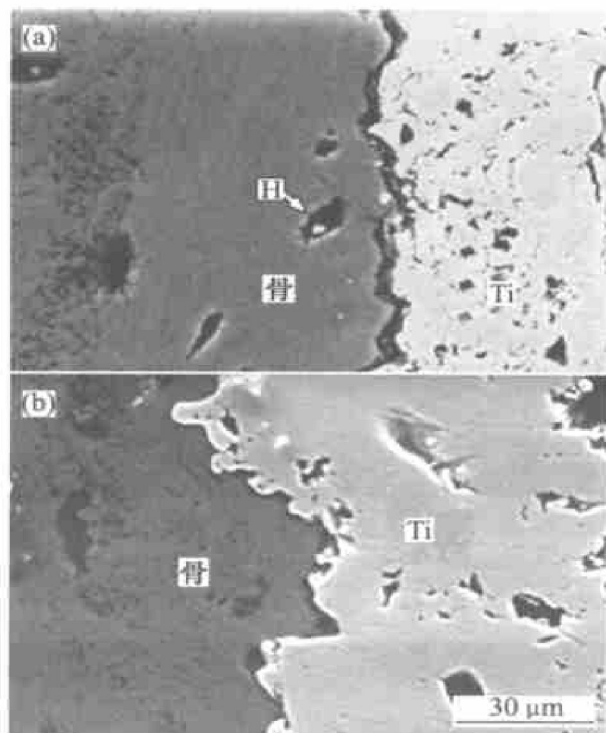


图 5 植入狗皮质骨 3 个月后钛涂层与骨界面的 SEM 形貌
(a) 一喷涂植入; (b) 一碱化植入;
(H—哈佛式结构)

1.3 硅灰石和硅酸二钙涂层

硅灰石和硅酸二钙材料在陶瓷工业中应用较多, 作为医用生物涂层材料鲜有报导。等离子喷涂

硅灰石和硅酸二钙涂层具有热喷涂涂层的典型结构, 拥有众多的气孔和粗糙的表面, 这些均是医用生物涂层必须具有的特征。等离子喷涂是一个非平衡的加热过程, 材料经高温加热熔化和骤冷固化。硅-钙基涂层含有硅灰石晶体结构、玻璃相和其它亚稳相。此外, 涂层还含有位错和纳米晶。涂层经模拟体液浸泡 2 d 后, 表面形成颗粒状晶体。EDS 分析指出颗粒主要包含 Ca 和 P 元素。经较长时间浸泡, 其表面的 Ca/P 值接近 1.65。这表明涂层表面形成类骨磷灰石。图 6 给出了 2 种涂层形态, 可以看出, 在类骨磷灰石与涂层间存在富硅层。富硅层的形成是模拟体液中 H^+ 与涂层中的 Ca^{2+} 交换所致。如图 7 所示, 经涂层浸泡后, 溶液中的磷酸根离子浓度减小, 类骨磷灰石形成, 这是涂层具有良好的生物活性的重要标志。

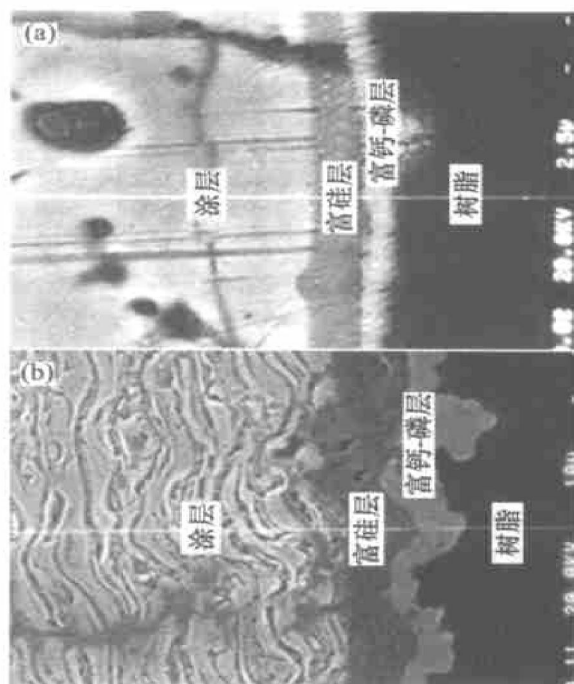


图 6 浸泡模拟体液中 2 d 后的硅灰石涂层(a)和硅酸二钙涂层(b)截面 SEM 形貌

成骨细胞培养试验表明, 成骨细胞可在涂层表面附着生长和繁殖, 如图 8 所示。这表明硅灰石和硅酸二钙涂层具有良好的生物相容性。

硅灰石和硅酸二钙涂层与钛合金基体都有较好的结合, 其结合强度都可达到 $39 \text{ MPa}^{[7,8]}$, 高于传统羟基磷灰石在钛合金基体上的结合强度 $^{[9-12]}$ 。尽管如此, 这 2 种涂层在体液的作用下都有明显的降解。如何发挥这 2 种涂层与钛合金基体结合强度高、良好生物活性和生物相容性等优点, 克服其较

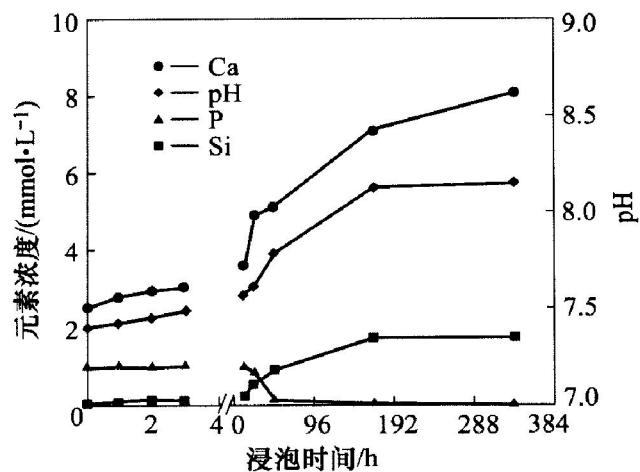


图 7 浸泡硅灰石涂层后模拟体液中元素浓度和 pH 值变化

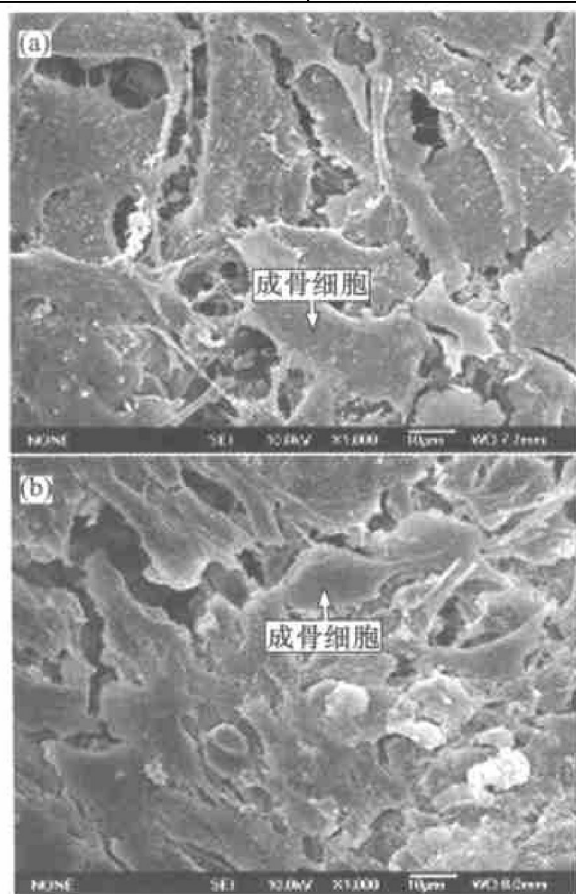


图 8 种植成骨细胞后涂层的表面形貌

快降解特性, 进一步的研究工作正在开展。

2 结论

等离子喷涂医用生物涂层材料虽被广泛的研究, 但仍有诸多问题, 如涂层与基体的结合强度、涂层结晶度、生物活性和生物相容性等。为了制备满足临床需要的植入体涂层材料, 众多新型的工艺和材料广被研究。近年来, 我们在等离子喷涂生物医用涂层的研究取得了一些有益的结果。

1) HA 涂层的结晶度与制备工艺密切相关, 高结晶度的涂层具有较高的骨结合强度, 在体液中有较小的溶解度。

2) 碱处理工艺可改善钛涂层的生物活性, 提高涂层与骨组织之间的结合强度。

3) 等离子喷涂硅灰石和硅酸二钙涂层具有良好的生物活性和生物相容性。在模拟体液中, 类骨磷灰石能在涂层表面快速形成, 成骨细胞能在涂层表面繁殖和生长。

参考文献

- [1] Hench L L, Wilson J. An Introduction to Bioceramics [M]. USA: World Scientific, 1993.
- [2] Brunette D M, Tengvall P, Textor M, et al. Titanium in Medicine [M]. Berlin: Springer, 2001.
- [3] Fazan F, Marguis P M. Dissolution behavior of plasma sprayed hydroxyapatite coatings [J]. J Mater Sci: Mater Med, 2000, 11: 787 - 792.
- [4] Gross K A, Berr-nissan B, Waloh W R, et al. Analysis of retrieved hydroxyapatite coatings [J]. Biomaterials, 1996, 17: 1 - 7.
- [5] Nishiguchi S, Kato H, Neo N, et al. Alkali and heat treated porous titanium for orthopedic implants [J]. J Biomed Mater Res, 2001, 54: 198 - 208.
- [6] Tao S, Ji H, Ding C. Effect of vapor-flame treatment on plasma sprayed hydroxyapatite coatings [J]. J Biomed Mater Res, 2000, 52: 572 - 575.
- [7] Liu X, Ding C. Thermal properties and microstructure of a plasma sprayed wollastonite coating [J]. J Thermal Spray Technol, 2002, 11: 375 - 379.
- [8] Liu X, Tao S, Ding C. Bioactivity of plasma sprayed di-calcium silicate coating [J]. Biomaterials, 2002, 23: 963 - 968.
- [9] Lamy D, Pierre A C, Heimann R B. Hydroxyapatite coatings with a bond coat of biomedical implants by plasma projection [J]. J Mater Res, 1996, 11: 680 - 686.
- [10] Zhen X, Huang M, Ding C. Bond strength of plasma sprayed hydroxyapatite/Ti composite coatings [J]. Biomaterials, 2000, 21: 841 - 849.
- [11] Silva P L, Santos J D, Monteiro F J, et al. Adhesion and microstructural characterization of plasma-sprayed hydroxyapatite/glass ceramics coatings onto Ti-6Al-4V substrates [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 102: 191 - 196.
- [12] Chang E, Chang W J, Wang B, et al. Plasma spraying of zirconia reinforced hydroxyapatite composite coatings on titanium [J]. J Mater Sci: Mater Med, 1997, 8: 193 - 200.

(编辑 李向群)