

# 激光熔覆 $\text{SiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 梯度 生物陶瓷涂层生物活性研究

盛波<sup>1a</sup>, 顾怀章<sup>1a</sup>, 李龙<sup>1a</sup>, 汤耿<sup>2</sup>, 刘其斌<sup>1a,1b</sup>

(1. 贵州大学 a. 材料与冶金学院 b. 现代制造技术教育部重点实验室, 贵阳 550025;  
2. 贵州师范大学 机械与电气工程学院, 贵阳 550025)

**摘 要:** **目的** 研究  $\text{SiO}_2$  含量对钛合金表面激光熔覆梯度生物陶瓷涂层生物活性的影响。**方法** 利用激光熔覆技术, 采用梯度成分设计思想, 固定涂层中稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$  的添加量, 在钛合金 TC4 表面制备了掺杂不同含量  $\text{SiO}_2$  的梯度生物陶瓷涂层。采用金相显微镜(OM)、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、噻唑蓝(MTT)及荧光素双醋酸酯(FDA)染色等测试手段, 研究了  $\text{SiO}_2$  含量对激光熔覆制备梯度涂层的组织结构和生物活性的影响。**结果**  $\text{SiO}_2$  在激光熔覆过程中可以降低梯度生物陶瓷涂层的开裂敏感性, 并起到细化晶粒的作用。当  $\text{SiO}_2$  掺杂量为 2.5% 时, 激光熔覆过程中诱导合成的  $\text{HA}+\text{CaTiO}_3$  数量最大; 当  $\text{SiO}_2$  掺杂量为 7.5% 时, 模拟体液(SBF)实验表明, 涂层的矿化沉积能力最强。MTT 测试表明,  $\text{SiO}_2$  掺杂量为 7.5% 的涂层细胞增殖数量的 OD 值最大, 细胞能够紧贴涂层表面生长。FDA 染色分析表明,  $\text{SiO}_2$  掺杂量为 7.5% 的涂层上细胞数量最多, 且分布均匀。**结论**  $\text{SiO}_2$  掺杂量深刻影响着生物活性陶瓷相 HA 和  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  数量, 进而影响生物陶瓷涂层的生物活性。 $\text{SiO}_2$  掺杂量为 7.5% 的涂层具有最佳的生物相容性及生物活性。

**关键词:**  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; HA; 激光熔覆; 梯度生物陶瓷涂层; 生物活性

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)07-0035-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.005

## Bioactivity of $\text{SiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ Gradient Bioceramic Coating Fabricated by Laser Cladding

SHENG Bo<sup>1a</sup>, GU Huai-zhang<sup>1a</sup>, LI Long<sup>1a</sup>, TANG Geng<sup>2</sup>, LIU Qi-bin<sup>1a,1b</sup>

(1. a. School of Materials and Metallurgy, b. Key Laboratory for Modern Manufacturing Technology of the  
Ministry of Education, Guizhou University, Guiyang 550025, China;  
2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the effect of  $\text{SiO}_2$  content on the bioactivity of laser cladding gradient bioceramic coating

收稿日期: 2020-07-04; 修订日期: 2020-07-13

Received: 2020-07-04; Revised: 2020-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(51663004); 贵州省科技厅联合基金(LH20167221)

Fund: National Natural Science Foundation of China(51663004), Joint Fund of the Department of Science and Technology of Guizhou Province(LH20167221)

作者简介: 盛波(1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为激光熔覆生物陶瓷涂层。

Biography: SHENG Bo(1994—), Male, Master, Research focus: laser cladding bioceramic coating.

通讯作者: 刘其斌(1965—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为激光先进材料制备和电子陶瓷。邮箱: qbliu@263.net

Corresponding author: LIU Qi-bin(1965—), Male, Doctor, Professor, Research focus: preparation of electronic ceramics with advanced laser materials. E-mail: qbliu@263.net

引文格式: 盛波, 顾怀章, 李龙, 等. 激光熔覆  $\text{SiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  梯度生物陶瓷涂层生物活性研究[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 35-41.

SHENG Bo, GU Huai-zhang, LI Long, et al. Bioactivity of  $\text{SiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$  gradient bioceramic coating fabricated by laser cladding[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 35-41.

on the titanium alloy. The coatings doped with different contents of  $\text{SiO}_2$  were fabricated on TC4 by laser cladding technology and design idea of gradient composition, with the fixed amount of rare earth oxide  $\text{La}_2\text{O}_3$  in the coating. The effect of  $\text{SiO}_2$  content on the structure and bioactivity of laser cladding gradient coating was studied with OM, XRD, SEM, MTT and FDA.  $\text{SiO}_2$  could reduce the cracking sensitivity of the gradient bioceramic coating during the laser cladding and refine the grains. The coating with 2.5%  $\text{SiO}_2$  induced the most amount of  $\text{HA}+\text{CaTiO}_3$  during the laser cladding. The coating with 7.5%  $\text{SiO}_2$  demonstrated the strongest ability of mineralization and deposition in the simulated body fluid (SBF). The MTT test showed that the OD value of the proliferation number of cells in the coating with 7.5%  $\text{SiO}_2$  was the highest, and the cells could grow close to the coating surface. FDA staining analysis showed that the coating with 7.5%  $\text{SiO}_2$  had the largest number of cells and the cells were distributed evenly. The doping amount of  $\text{SiO}_2$  profoundly affects the amount of bioactive ceramic phase HA and  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , and further influences the bioactivity of bioceramic coating. The coating with 7.5%  $\text{SiO}_2$  possesses the best biocompatibility and bioactivity.

**KEY WORDS:**  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; HA; laser cladding; gradient bioceramic coating; bioactivity

羟基磷灰石 (HA) 是一种极具生物活性的材料, 但它的力学性能欠佳, 硬度大而质脆, 作为硬组织修复和替代材料容易发生断裂, 限制其在人体承力部位的应用<sup>[1-5]</sup>。目前, 人们常用金属材料作为承力部位的硬组织修复材料, 但已应用的医用金属材料通常是生物惰性材料, 材料与人体骨组织之间弹性模量、耐磨性能等力学性能差异性大, 容易在服役期间产生无菌性松动或磨损, 从而影响材料的寿命, 同样限制了其在医学上的应用。将具有生物活性的 HA 和优异力学性能的生物惰性金属材料结合起来, 制备金属基生物活性陶瓷复合材料是一种解决硬组织修复材料生物活性差、力学性能低的有效方法<sup>[6-9]</sup>。20 世纪 80 年代, Groot 等人<sup>[10-11]</sup>采用等离子喷涂技术制备了羟基磷灰石涂层, 之后, 研究采用电泳沉积技术在钛合金表面制备 HA/Co 复合涂层<sup>[12]</sup>。两种技术制备出的涂层均表现出优异的生物活性, 但制备的复合材料普遍存在基体与生物活性陶瓷层结合强度低的致命问题。寻找新的制备方法, 提高生物活性陶瓷涂层与基体之间的结合强度, 是困扰人们研究该种复合材料面临的巨大难题。

激光熔覆技术是先进、有效的涂层制备手段, 能改善涂层与基材之间的界面结合, 但由于激光熔覆是一个快速加热、快速冷却的过程, 若加热路线远离平衡, 会导致在实际过程中, 仍然存在界面结合不好、裂纹和气孔等缺陷<sup>[13]</sup>。有研究表明, 稀土元素可以有效地解决冶金结合强度与裂纹问题。2004 年, 贵州大学刘其斌等<sup>[14-19]</sup>利用宽带激光熔覆技术, 采用梯度设计思想, 通过加入少量的稀土氧化物, 在钛合金表面原位合成了包含的  $\text{HA}+\beta\text{-TCP}$  梯度生物陶瓷复合涂层, 有效解决了涂层与钛合金之间的界面结合强度问题。在此基础上, 他们进一步研究了不同稀土氧化物对激光熔覆梯度生物陶瓷涂层生物活性的影响, 结果表明, 稀土氧化物 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  等) 深刻地影响着涂层中  $\text{HA}+\beta\text{-TCP}$  的数量, 从而影响涂层的生物活性<sup>[20-22]</sup>。本课题组前期的研究结果证实, 在掺

杂 0.6%  $\text{La}_2\text{O}_3$  的生物陶瓷涂层中, 合成的  $\text{HA}+\beta\text{-TCP}$  数量最多。在生物医学应用领域, 硅 (Si) 添加到生物陶瓷涂层中已经有了相关研究, 例如低浓度的硅元素掺杂到生物陶瓷已经被证明可以改善骨细胞外基质的产生和成骨细胞的增殖<sup>[23]</sup>。Hench 和 Paschall<sup>[24]</sup>报道了  $\text{SiO}_2$  的掺入通过促进裂纹偏转或裂纹停止, 增强了羟基磷灰石涂层的强度。但是对于激光熔覆技术制备  $\text{SiO}_2$  掺杂含  $\text{La}_2\text{O}_3$  的梯度生物陶瓷涂层的研究较少。

Si 在骨代谢中具有双重性质: 对成骨细胞具有促进作用, 对破骨细胞具有抑制作用<sup>[25]</sup>。本文拟在含 0.6%  $\text{La}_2\text{O}_3$  的生物陶瓷涂层基础上, 通过掺杂质量分数分别为 0%、2.5%、7.5% 和 12.5% 的  $\text{SiO}_2$ , 研究  $\text{SiO}_2$  含量对钛合金表面激光熔覆梯度生物陶瓷涂层生物活性的影响。

## 1 实验

选用医用钛合金 TC4 作为基材, 其尺寸大小为  $50\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 。实验前, 将医用钛合金放入热水中浸泡 2 h, 并加入适量的清洁剂, 随后用砂球擦拭合金表面, 待医用钛合金表面干燥后, 用金相砂纸打磨至光亮, 除去氧化膜及油渍, 并用酒精和去离子水分别超声波清洗三遍后, 放于阴凉通风处干燥。熔覆混合粉末为化学纯  $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、30~40  $\mu\text{m}$  的 Ti 粉、1~5  $\mu\text{m}$  的  $\text{La}_2\text{O}_3$  和化学纯  $\text{SiO}_2$ 。HA 中的 Ca/P 为 1.67。由于激光熔覆是一个快速加热、快速冷却的过程, 这样就会导致混合粉末中 Ca 和 P 极易烧损, 特别是 P 的烧损量更大<sup>[26]</sup>, 故采用 Ca/P 为 1.4 进行配粉。由于医用钛合金为金属材料, 混合粉末 ( $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ ) 为无机材料, 两者的热膨胀系数、熔点、比重等热物性参数相差较大<sup>[21]</sup>, 直接熔覆会使基材与涂层之间产生较大的热应力, 导致它们之间的冶金结合能力不强, 涂层会产生大量的裂纹、气孔等缺陷, 使涂层的组织结构及性能

大大降低。为了解决上述问题，采用梯度设计思想，通过第一至第三梯度成分的设计，改善涂层与基材之间的结合质量。梯度成分设计如表 1 所示，表中 M 代表混合粉末( 81% CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O+19% CaCO<sub>3</sub>+0.6% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> )，SiO<sub>2</sub> 加入 M 中的质量分数分别为 2.5%、7.5%、12.5%。

表 1 梯度涂层成分设计  
Tab.1 Composition design of gradient coating wt.%

Coatings	M	Ti powder
First gradient coating	30	70
Second gradient coating	70	30
Third gradient coating	100	100

将称量好的混合粉末倒入球磨罐中，并倒入适量的酒精( 酒精用量应保证混合粉末和球磨珠置于液面以下 )，然后进行 12 h 的球磨，使它们充分混合均匀。球磨结束后，放于烘干箱干燥 2 h，并用专用的玻璃棒进行松土处理，便于充分干燥，继续干燥 5 h 后，取出球磨罐。将混合粉末以及球磨珠倒入筛子中，将得到的混合粉末装入试样袋中，干燥保存。

将上述处理好的第一梯度层混合粉末与适量比例的环氧树脂充分混合后，均匀地涂覆在钛合金基体的表面，第一梯度层的涂覆厚度保持约 0.5 mm，试样放置于阴凉通风处 2~5 d，待其表面完全干燥为止。激光熔覆采用大功率横流 CO<sub>2</sub> 激光器 ( GSTFL-H60000 )，将涂覆有第一梯度层粉末的试样进行激光熔覆处理，然后将表面清理干净，涂覆第二梯度层粉末。同理，待第二梯度层熔覆完，并冷却至室温，用钢刷将涂层表面清理干净，涂覆第三层粉末，并进行激光熔覆。选取合适的激光熔覆工艺参数是基材与涂层之间冶金结合是否良好的关键因素。因此，可以通过正交试验探索出最佳的工艺参数，使涂层与基材之间实现良好的冶金结合。优化的激光熔覆工艺参数如表 2 所示。

表 2 优化的激光熔覆工艺参数  
Tab.2 Optimal laser cladding process parameters

Layers	Spot size /mm	Powder thickness /mm	Laser output power/kW	Laser scanning speed /(mm·min <sup>-1</sup> )
First gradient layer	4	5	1.8	240
Second gradient layer	4	5	1.6	240
Third gradient layer	4	5	1.4	240

金相组织分析分别使用 OLYMPUS GX51 型金相显微镜和 the supra-40 扫描电镜。涂层物相分析采用 D/Max-2200 X 射线衍射仪。采用模拟体液 ( SBF ) 进行浸泡实验。将未添加 SiO<sub>2</sub> 以及添加 2.5%、7.5%、

12.5%SiO<sub>2</sub> 的试样分别置于加入了等量 SBF 溶液的 4 组玻璃管中，然后将玻璃管放入温度为 37 ℃ 的恒温培养箱中。将不同 SiO<sub>2</sub> 掺杂量的试样和未掺杂 SiO<sub>2</sub> 的试样分为 4 组，每组 3 个平行样进行噻唑蓝 ( MTT ) 测试。使用 THERMO Varioskan Flash 全波长多功能酶标仪测量各组样品在不同时间段的吸光度值 ( OD 值 )。将 FDA 粉末与丙酮按 1 mg:1 mL 的比例配成 FDA 染剂，配好后放于试管中，用密封胶封口，并用锡箔纸包裹住冻存管，放在 -20 ℃ 冰箱中保存一夜。整个过程需要避光。细胞在 24 孔板中培养 6 d 后，每孔加入 1 mL FDA 染剂，放于 37 ℃ 含有 5%CO<sub>2</sub> 的培养箱中孵化 5 min，然后使用倒置荧光显微镜对用 FDA 染色后的细胞生长形态进行观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沿涂层横截面组织分析

图 1 为未掺杂 SiO<sub>2</sub> 的涂层横截面组织 ( 图 1a ) 与分别掺杂 2.5%、7.5%、12.5% SiO<sub>2</sub> 的涂层横截面组织 ( 图 1b—d ) 的对比。由图可以看出，没有掺杂 SiO<sub>2</sub> 的涂层的裂纹较多，既有垂直于界面的纵向裂纹，也有平行于界面的横向裂纹。随着 SiO<sub>2</sub> 添加量的增加，涂层中纵向的裂纹减少，横向裂纹消除。当 SiO<sub>2</sub> 添加量为 7.5%~12.5% 时，涂层中基本没有裂纹，涂层与基材的结合质量大大改善。同时，涂层中少量微裂纹的存在为新骨长入涂层表面提供了通道<sup>[27]</sup>。裂纹减少的原因可能是，加入 SiO<sub>2</sub> 后，在激光熔覆的过程中，SiO<sub>2</sub> 可以推动熔池流动，改善了熔池的流动性，使涂层更加致密均匀<sup>[23]</sup>。

### 2.2 XRD 结果

图 2 为梯度涂层 XRD 分析结果。由图可知，与未掺杂 SiO<sub>2</sub> 的涂层相比，添加 2.5%~7.5%SiO<sub>2</sub> 的涂层保持了一定数量的 HA ( 表征 HA 的衍射峰一般出现在衍射角 31° 附近 )。这可能是由于 SiO<sub>2</sub> 的掺杂增强了熔池的流动性，形成了较多冷却形核的质点，提高了 HA 的形核率，保证了 HA 数量变化不大。不同 SiO<sub>2</sub> 含量涂层的主要区别在于 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 的衍射峰出现，并逐渐增强，当 SiO<sub>2</sub> 添加量为 7.5% 时，出现了最强的 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 衍射峰，也说明 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 的数量最多。这是因为部分混合陶瓷粉末 ( CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、CaCO<sub>3</sub> ) 与 SiO<sub>2</sub> 发生了反应，生成了 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>。但是，当 SiO<sub>2</sub> 添加量为 12.5% 时，表征 HA 的衍射峰消失了，说明涂层中基本没有 HA。

由于激光熔覆的温度很高，Ti 会游离到涂层表面与空气中的氧生成 TiO<sub>2</sub>，高温下，CaCO<sub>3</sub> 的分解产物 CaO 和 TiO<sub>2</sub> 会进一步反应生成 CaTiO<sub>3</sub>。当掺杂 7.5%SiO<sub>2</sub> 时，较多的 SiO<sub>2</sub> 阻碍了混合粉末和基体中的 Ti 与空气中的氧反应生成 TiO<sub>2</sub>，从而降低了 CaTiO<sub>3</sub>

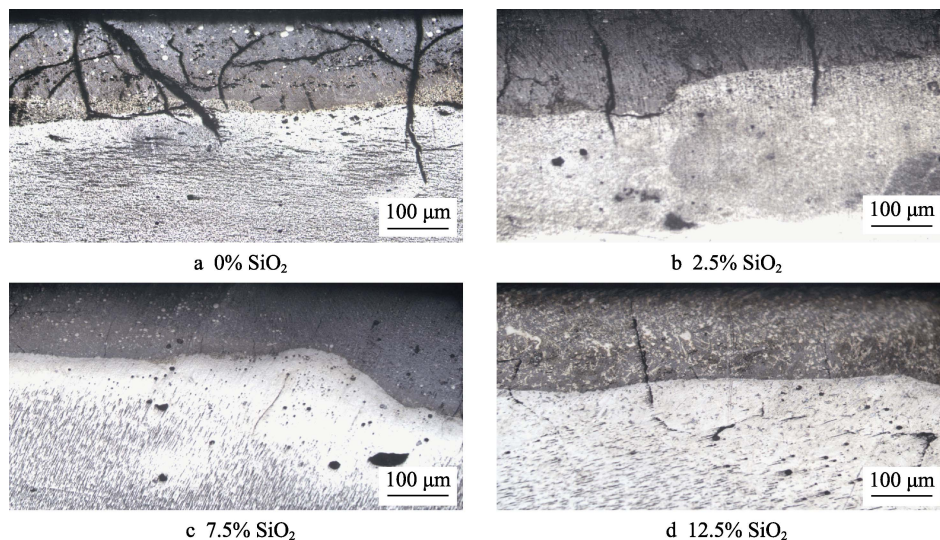
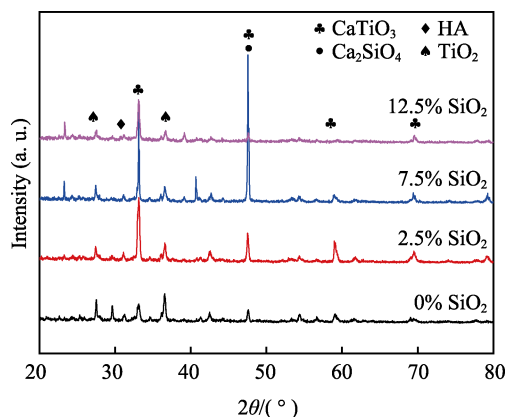
图1 不同 SiO<sub>2</sub> 含量的生物陶瓷涂层横截面形貌Fig.1 Cross section morphology of bioceramic coatings with different contents of SiO<sub>2</sub>

图2 梯度涂层的 XRD 结果

Fig.2 XRD patterns of gradient coatings

的生成量,较多的  $\text{CaCO}_3$  的分解产物可参与合成 HA 以及  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,使涂层中 HA 的含量变化不大。当  $\text{SiO}_2$  掺杂量增加到 12.5%时,过量的  $\text{SiO}_2$  会阻碍涂层中 Ca、P 等元素的扩散,并生成  $\text{Ca}(\text{TiO})(\text{SiO}_4)$ ,导致  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、HA 的生成量降低,而 HA 在 XRD 图中的衍射峰几乎没有。

### 2.3 涂层 SBF 浸泡试验分析

图3为未掺杂  $\text{SiO}_2$  涂层(图3a)与分别掺杂 2.5%、7.5%、12.5%  $\text{SiO}_2$  的涂层未浸泡与在 SBF 模拟体液中浸泡 2 周后的 X 射线衍射图谱(图3b—d)。从图中可以看出,浸泡两周后,所有涂层表面生物活性相 HA 的衍射峰均有提高,这表明所有涂层都表现出良好的矿化沉积能力,涂层具有优良的生物活性。当掺杂 7.5% $\text{SiO}_2$  时,涂层浸泡两周后的 HA 的衍射峰增强最明显,HA 数量最多,说明掺杂 7.5% $\text{SiO}_2$  的梯度生物陶瓷涂层的生物活性最佳。从图 3c 可以看出,涂层浸泡两周后,  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{CaSiO}_4$  等的衍射峰强度普遍较低。这是由于在模拟体液中,涂层中的

$\text{Ca}^{2+}$  的析出速度高于  $\text{Si}^{4+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$ ,导致 SBF 的 pH 值上升,碱性环境下可以让合成 HA 的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{OH}^-$  析出,加速了 HA 的形成<sup>[28]</sup>。掺杂  $\text{SiO}_2$  的涂层在 SBF 中浸泡后,可在涂层表面形成带负电荷的  $\text{Si-O}$  官能团,并吸附大量的  $\text{Ca}^{2+}$ ,参与 HA 的合成<sup>[29]</sup>,而掺杂 7.5%  $\text{SiO}_2$  的陶瓷涂层中生成了较多的  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,可提供大量带负电荷的  $\text{Si-O}$  官能团,吸附大量的  $\text{Ca}^{2+}$ ,参与 HA 的合成,使 HA 或类骨磷灰石在涂层表面大量沉积。 $\text{SiO}_2$  掺杂量为 12.5% 的涂层生成了较多的  $\text{Ca}(\text{TiO})(\text{SiO}_4)$ ,带负电荷的  $\text{Si-O}$  官能团的数量减少,涂层表面吸附  $\text{Ca}^{2+}$  的数量减少,导致 HA 或类骨磷灰石在涂层表面的生成量减少,HA 在 XRD 图中衍射峰的强度减弱。

图4为未掺杂  $\text{SiO}_2$  涂层(图4a)与分别掺杂 2.5%、7.5%、12.5%  $\text{SiO}_2$  的涂层在 SBF 中浸泡两周后的 SEM 图(图4b—d)。由图可见,4 种涂层的表面均沉积出白色颗粒状物质,有研究证实此白色颗粒状物质为类骨磷灰石<sup>[24]</sup>。这表明掺杂  $\text{SiO}_2$  的陶瓷涂层同样具有良好的生物活性。从图中还可以看出,  $\text{SiO}_2$  的掺杂量为 7.5% 时,类骨磷灰石在涂层表面的沉积量最多。大量研究表明,表面结构和相组成是影响植入材料生物活性和生物相容性的主要因素,而涂层的生物活性可以通过其诱导磷灰石沉淀的能力来估算。 $\text{SiO}_2$  的添加量过低或过高都会影响  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  的生成量(带负电荷的  $\text{Si-O}$  官能团数量与  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  的生成量直接相关),进而影响  $\text{Ca}^{2+}$  吸附量,最终影响 HA 的生成量,即影响生物陶瓷涂层的矿化沉积能力。另外, Liang 等<sup>[30]</sup>证实  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  在 SBF 中具有良好的生物活性,掺杂  $\text{SiO}_2$  不但可以形成晶界,而且可减小晶粒尺寸,从而提高涂层的润湿性,使涂层在 SBF 中更易沉积出 HA。因此,掺杂 7.5% $\text{SiO}_2$  的陶瓷涂层表现出良好的矿化沉积能力,且涂层表面仍然存在尺寸较小的孔洞,有利于新生骨的生长。



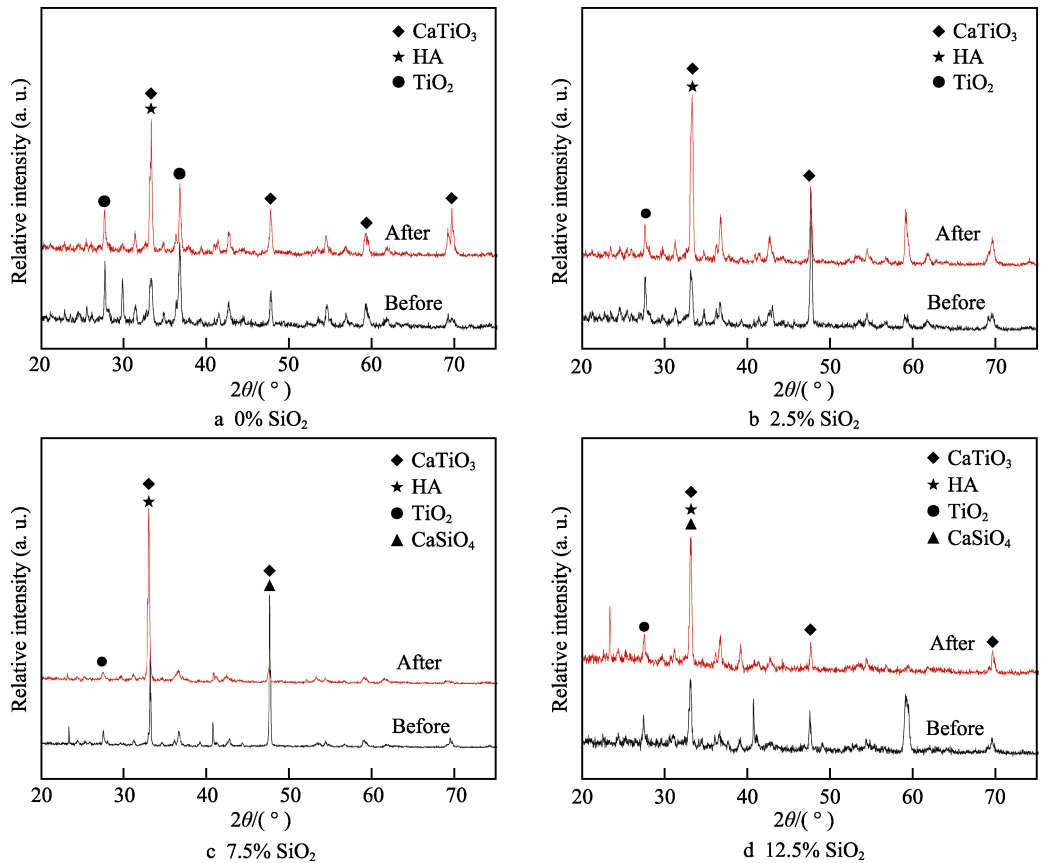


图 3 梯度涂层未浸泡时及浸泡 14 天后的 XRD 结果  
Fig.3 XRD result of gradient coatings in SBF for 14 days

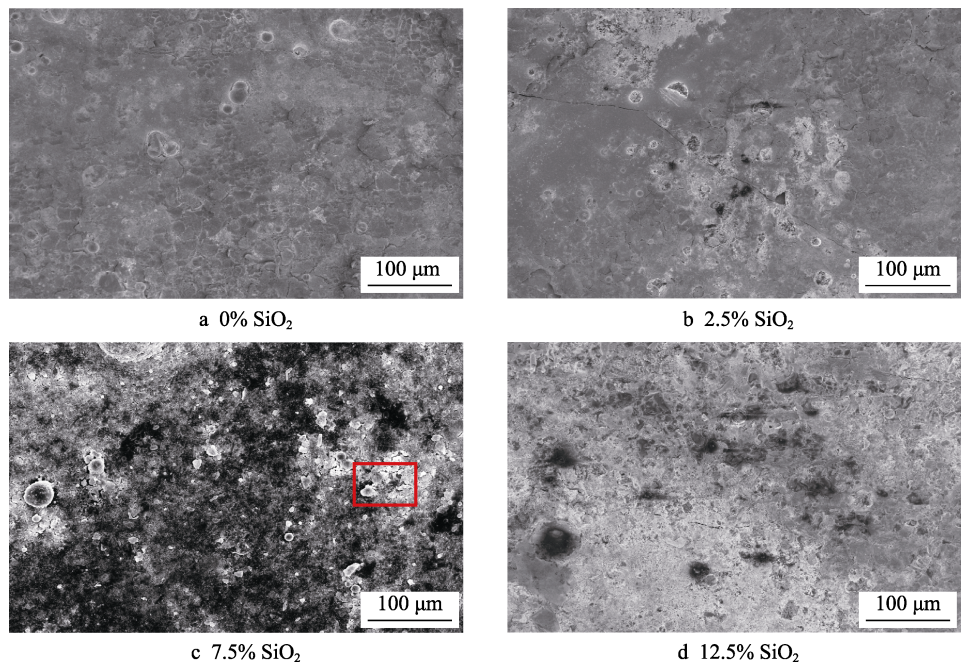


图 4 梯度涂层浸泡 14 天后的 SEM 形貌  
Fig.4 SEM morphology of gradient coatings in SBF for 14 days

## 2.4 不同掺杂量 SiO<sub>2</sub> 对生物陶瓷涂层细胞相容性的影响

MTT 法经常用于检测细胞活性, OD 值的大小反

映了细胞活性的强弱。图 5 为人类成骨肉瘤细胞系 MG63 细胞接种在未掺杂 SiO<sub>2</sub> 和掺杂 2.5%、7.5%、12.5% SiO<sub>2</sub> 的涂层表面培养, 采用 MTT 法测出的 3 个时间点 (2、4、6 d) 的 OD 值柱状图。从图可知,

随着细胞培养时间的延长, 4 种涂层的 OD 值增加, 并处于稳定趋势, 说明细胞活性逐渐提高且处于稳

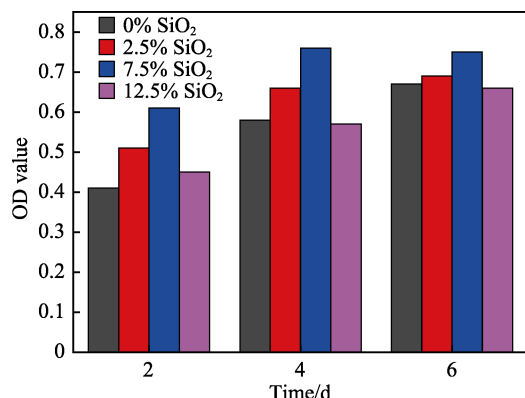


图 5 MG63 细胞在梯度涂层表面的 OD 值  
Fig.5 OD value of MG63 cells on gradient coatings

定, 证明了 SiO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 梯度生物陶瓷涂层不仅无毒, 而且具有较好的细胞活性。随着掺杂 SiO<sub>2</sub> 质量分数的增加, 陶瓷涂层对人成骨肉瘤细胞系 MG63 细胞的活性具有促进作用, 从 3 个时间点来看, 当 SiO<sub>2</sub> 掺杂量为 7.5% 时, 其 OD 值最高, 说明该掺杂量的涂层细胞相容性最好。

图 6 为未掺杂 SiO<sub>2</sub> 涂层 (图 6a) 和掺杂 2.5%、7.5%、12.5% SiO<sub>2</sub> 涂层 (图 6b—d) 与 MG63 共培养 4 d 时的荧光染色结果。从图可以看出, 未掺杂和分别掺杂 2.5%~12.5% SiO<sub>2</sub> 的生物陶瓷涂层的表面细胞生长形态都较好, 这证明掺杂 SiO<sub>2</sub> 陶瓷涂层能够很好地促进细胞的稳定增殖与生长。当掺杂 7.5% SiO<sub>2</sub> 时, 细胞在涂层表面的数目较多, 生长形态最好, 该涂层细胞相容性最佳。细胞相容性分析表明, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 均无毒性, 表现出最佳的成骨细胞生物相容性。

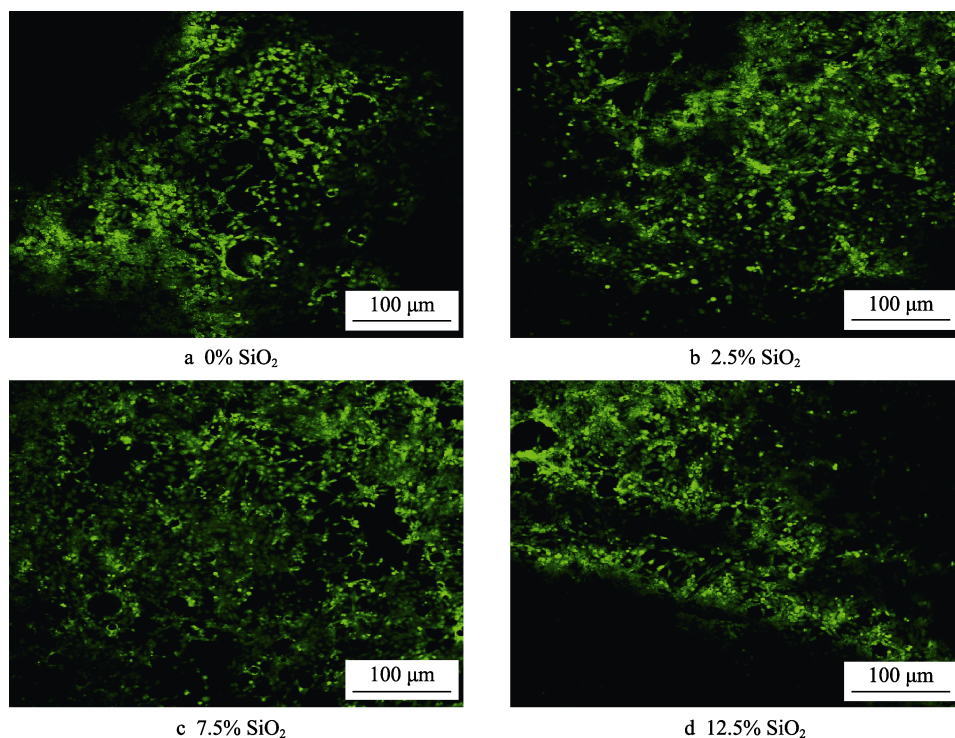


图 6 不同 SiO<sub>2</sub> 含量生物陶瓷涂层荧光图片分析

Fig.6 Fluorescence picture analysis of bioceramic coating with different contents of SiO<sub>2</sub>

### 3 结论

1) 当 SiO<sub>2</sub> 的掺杂量为 7.5%~12.5% 时, 涂层纵向裂纹减少, 涂层与基材之间结合质量得到改善。

2) 当 SiO<sub>2</sub> 的掺杂量为 2.5%~7.5% 时, 与未掺杂 SiO<sub>2</sub> 的涂层相比, SiO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层保持了一定数量的 HA, 并出现了生物活性相 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 且其衍射峰逐渐增强。当 SiO<sub>2</sub> 掺杂量为 7.5% 时, 出现了最强的 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 衍射峰, 也说明 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 的数量最多。

3) 在模拟体液 SBF 中浸泡 14 d 后, 添加 SiO<sub>2</sub> 的生物陶瓷涂层具有良好的矿化沉积能力, 当 SiO<sub>2</sub>

掺杂量为 7.5% 时, 表面沉积的羟基磷灰石含量最多, 其表面生物相容性最佳。

4) 当 SiO<sub>2</sub> 掺杂量为 7.5% 时, OD 值最大, 其生物陶瓷涂层上细胞数量多且生长状态最好, 说明该涂层细胞相容性最佳, 最有利于细胞的生长和增殖。

### 参考文献:

- [1] LAURENCIN C, KHAN Y, EL-AMIN S F. Bone graft substitutes[J]. Expert revmed devices, 2006, 3: 49-57.
- [2] GAO C, PENG S, FENG P, et al. Bone biomaterials and

- interactions with stem cells[J]. Bone research, 2017, 5: 17059.
- [3] YAO Q, SONG Z, LI J, et al. Micromorphology, mechanical, crystallization and permeability properties analysis of HA/PBAT/PLA (HA, hydroxyapatite; PBAT, poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate); PLA, polylactide) degradability packaging films[J]. Polymer international, 2020, 69(3): 301-307.
- [4] LI Xiang-feng, DENG Yang-long, CHEN Xue-ning, et al. Gelatinizing technology combined with gas foaming to fabricate porous spherical hydroxyapatite bioceramic granules[J]. Materials letters, 2016, 185: 428-431.
- [5] LEE H B, HSU H C, WU S C, et al. Microstructure and characteristics of calcium phosphate layers on bioactive oxide surfaces of air-sintered titanium foams after immersion in simulated body fluid[J]. Materials, 2016, 9(12): 956.
- [6] 张文毓. 生物医用钛合金的研究进展[J]. 化学与粘合, 2014, 36(5): 369-373.
- ZHANG Wen-yu. The research progress of biomedical titanium alloy[J]. Chemistry and adhesion, 2014, 36(5): 369-373.
- [7] HOSSEIN M G, JAFAR K A, NAZILA H, et al. Structural characterization, mechanical, and electrochemical studies of hydroxyapatite-titanium composite coating fabricated using electrophoretic deposition and reaction bonding process[J]. Journal of biomedical materials research part B: Applied biomaterials, 2020, 108(5): 2119-2130.
- [8] 吕晓卫, 林鑫, 关泰红, 等.  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  粉末配比对激光熔覆原位合成羟基磷灰石涂层的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(1): 22-27.
- LV Xiao-wei, LIN Xin, GUAN Tai-hong, et al. Effect of the ratio of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  powder on the in-situ synthesis of hydroxyapatite coating by laser cladding[J]. Rare metal materials and engineering, 2011, 40(1): 22-27.
- [9] CHAKRABORTY R, RAZA M S, DATTA S, et al. Synthesis and characterization of nickel free titanium-hydroxyapatite composite coating over nitinol surface through in-situ laser cladding and alloying[J]. Surface & coatings technology, 2019, 358: 539-550.
- [10] GROOT K D, GEESINK R G T, KLEIN C P A T, et al. Plasma sprayed coating of hydroxyapatite[J]. Journal of biomedical materials research, 1987, 21(12): 1375-1387.
- [11] KLEIN C P A T, PATKA P, LUBBE H B M V D, et al. Plasma-sprayed coatings of tetracalcium phosphate, hydroxyl-apatite, and alpha-TCP on titanium alloy an interface study[J]. Journal of biomedical materials research, 1991, 25(1): 53-65.
- [12] ZHANG J M, LIN C J, FENG Z D, et al. Hydroxyapatite/metal composite coatings prepared by multi-step electrodeposition method[J]. Journal of materials science letters, 1998, 17: 1077-1079.
- [13] KUBOTA K, LEE D H, TSUCHIYA M, et al. Fluoride induces endoplasmic reticulum stress in ameloblasts responsible for dental enamel formation[J]. Journal of biological chemistry, 2005, 280(24): 23194.
- [14] 刘其斌. 宽带激光熔覆梯度生物陶瓷复合涂层及其生物相容性[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- LIU Qi-bin. Gradient bioceramic composite coating fabricated by wide-band laser cladding and its biocompatibility[D]. Dalian: Doctoral Dissertation of Dalian University of Technology, 2005.
- [15] ZHU Wei-dong, LIU Qi-bin, ZHENG Min, et al. Biocompatibility of a functionally graded bioceramic coating made by wide-band laser cladding[J]. Journal of biomedical materials research part A, 2008, 87(2): 429-433.
- [16] ZHANG S, LIU Q, LI L, et al. The controllable lanthanum ion release from Ca-P coating fabricated by laser cladding and its effect on osteoclast precursors[J]. Materials science & engineering C: Materials for biological applications, 2018, 93: 1027-1035.
- [17] 白杨, 刘其斌, 徐鹏, 等. 稀土含量对 Ca-P 陶瓷涂层组织及细胞相容性的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(5): 66-71.
- BAI Yang, LIU Qi-bin, XU Peng, et al. Effects of rare earth content on microstructure and cell compatibility of Ca-P ceramic coating fabricated by laser cladding[J]. China surface engineering, 2016, 29(5): 66-71.
- [18] 汪震, 刘其斌, 田兴强.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  在宽带激光制备稀土活性梯度陶瓷涂层中的作用研究[J]. 中国稀土学报, 2016, 34(1): 105-112.
- WANG Zhen, LIU Qi-bin, TIAN Xing-qiang. Effect of rare earths oxide  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  in rare earths bioceramic coating produced by wide-band laser cladding[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2016, 34(1): 105-112.
- [19] 朱益志, 刘其斌, 蒋海兵, 等. 稀土氧化物添加量对激光熔覆磷酸钙陶瓷涂层组织性能的影响[J]. 稀有金属, 2016(5): 509-514.
- ZHU Yi-zhi, LIU Qi-bin, JIANG Hai-bing, et al. Microstructure and properties of calcium phosphate ceramic coating fabricated by laser cladding with different rare earth oxides contents[J]. Rare metals, 2016(5): 509-514.
- [20] 樊丁, 戴景杰, 孙耀宁, 等. 激光表面合金化制备 TiC/Ti 复合涂层的组织与性能[J]. 兰州理工大学学报, 2006(4): 19-21.
- FAN Ding, DAI Jing-jie, SUN Yao-ning, et al. Microstructure and property of TiC/Ti composite coating fabricated by laser surface alloying[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2006(4): 19-21.
- [21] ZAMBANINI T, BORGES R, FARIA P C, et al. Dissolution, bioactivity behavior, and cytotoxicity of rare earth-containing bioactive glasses ( $\text{RE}=\text{Gd}, \text{Yb}$ )[J]. International journal of applied ceramic technology, 2019, 16(5): 2028-2039.

- XIE Xiao-mei, XU Qin-yi, DING Shu-kai, et al. The analysis of coating quality on plasma-sprayed process parameter[J]. Journal of Qiqihar University(natural science edition), 2013(6): 47-49.
- [21] 吴艳鹏, 魏剑辉, 李文戈, 等. 铝合金表面等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3% $\text{TiO}_2$  复合涂层工艺参数优化的研究[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 322-331.
- WU Yan-peng, WEI Jian-hui, LI Wen-ge, et al. Optimization of plasma spraying process parameters for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3% $\text{TiO}_2$  composite coating on aluminum alloy[J]. Surface technology, 2019, 48(6): 322-331.
- [22] 鲍雨梅, 陈贺, 王成武. HA/ZrO<sub>2</sub> 梯度涂层的制备及其抗冲击性能研究[J]. 浙江工业大学学报, 2019, 47(3): 5-10.
- BAO Yu-mei, CHEN He, WANG Cheng-wu. Preparation and impact resistance of HA/ZrO<sub>2</sub> gradient coatings[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2019, 47(3): 5-10.
- [23] 陈章波. 医用梯度复合 HA/TiN 涂层的制备与表征研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2018.
- CHEN Zhang-bo. Preparation and characterization of medical gradient composite HA/TiN coatings[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2018.
- [24] 陆红艳, 鲜苏琴. 钛及钛合金表面制备羟磷灰石梯度涂层的研究进展[J]. 国际口腔医学杂志, 2007, 34(5): 381-383.
- LU Hong-yan, XIAN Su-qin. Advances in preparation of gradient hydroxyapatite coatings on titanium and titanium alloy surface[J]. International journal of stomatology, 2007, 34(5): 381-383.
- [25] 宁成云, 王迎军, 赵娜如, 等. HA/ZrO<sub>2</sub> 功能梯度涂层中羟基磷灰石的超微结构分析[J]. 中国材料科技与设备, 2007, 4(3): 61-64.
- NING Cheng-yun, WANG Ying-jun, ZHAO Na-ru, et al. Ultra structural analysis of hydroxyapatite in HA/ZrO<sub>2</sub> functional gradient coatings[J]. China materials technology and equipment, 2007, 4(3): 61-64.
- [26] 郑学斌, 丁传贤. 等离子喷涂制备 HA/ZrO<sub>2</sub> 复合涂层[J]. 无机材料学报, 2004, 15(2): 341-346.
- ZHENG Xue-bin, DING Chuan-xian. Preparation HA/ZrO<sub>2</sub> composite coatings by plasma spraying[J]. Journal of inorganic materials, 2004, 15(2): 341-346.
- [27] IU X Y, CHU P K, DING C X. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications[J]. Materials science & engineering R: Reports, 2004, 47(3-4): 49-121.

(上接第 41 页)

- [22] ROJAEI R, FATHI M H, RAEISSI K, et al. Comparing nanostructured hydroxyapatite coating on AZ91 alloy samples via sol-gel and electrophoretic deposition for biomedical applications[J]. IEEE transactions on nanobioscience, 2014, 13(4): 409-414.
- [23] LÓPEZ-ÁLVAREZ M, SOLLA E L, GONZÁLEZ P, et al. Siliconhy droxyapatite bioactive coatings (Si-HA) from diatomaceous earth and silica. Study of adhesion and proliferation of osteoblast-like cells[J]. J mater sci mater med, 2009, 20: 1131-1136.
- [24] HENCH L L, PASCHALL H A. Direct chemical bond of bioactive glass-ceramic materials to bone and muscle[J]. J biomed mater res part A, 1973, 7: 25-42.
- [25] GU Huai-zhang, FU Qi, SHENG Bo, et al. Effect of pore-forming agent quantity on pore structure, phase composition, micro-hardness of gradient bioceramic coatings under optimal laser process parameters[J]. Ceramics international, 2020, 46(8): 11275-11281.
- [26] MATA N A, ROSTARRAGA P, VELASQUEZ P, et al. Synthesis and characterization of 3D multilayer porous Si-Ca-P scaffolds doped with Sr ions to modulate in vitro bioactivity[J]. Ceramics international, 2020, 46(1): 968-977.
- [27] 刘栋, 刘其斌. 宽带激光熔覆生物陶瓷梯度涂层及其生物活性[J]. 红外与激光工程, 2010(4): 167-171.
- LIU Dong, LIU Qi-bin. Preparation and bioactivity of bioceramic gradient coating by wide-band laser cladding[J]. Infrared and laser engineering, 2010(4): 167-171.
- [28] CHIEN C S, LIU C W, KUO T Y, et al. Bioactivity of fluorapatite/alumina composite coatings deposited on Ti6Al4V substrates by laser cladding[J]. Applied physics A, 2016, 122(4): 303.
- [29] FU Qi, LIU Qi-bin, LI Long, et al. Study on microstructure, microhardness, bioactivity, and biocompatibility of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing bioceramic coating doping SiO<sub>2</sub> fabricated by laser cladding[J]. J biomed mater res, 2020, 108: 2099-2107.
- [30] MUMJITHA M, RAJ V. Fabrication of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> bioceramic coatings on Ti alloy and its synergetic effect on biocompatibility and corrosion resistance[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2015, 46: 205-221.
- [31] 梁莹, 谢有桃, 季珩, 等. ZrO<sub>2</sub> 改性 CaO-SiO<sub>2</sub> 基复合生物涂层制备及表征[J]. 复合材料学报, 2011, 28(1): 77-81.
- LIANG Ying, XIE You-tao, JI Heng, et al. Preparation and characterization of ZrO<sub>2</sub> modified CaO-SiO<sub>2</sub> based composite biological coatings[J]. Journal of composite materials, 2011, 28(1): 77-81.