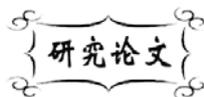


中图分类号: F426.32  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2016) 05-0332-08  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.06.009



## 硅掺杂羟基磷灰石包覆镁合金的微波制备

申偲伯<sup>1</sup>, 蔡舒<sup>1</sup>, 许国华<sup>2</sup>, 凌瑞<sup>1</sup>, 叶炜琪<sup>1</sup>

<sup>1</sup>天津大学 先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 天津 300072

<sup>2</sup>上海长征医院, 上海 200003

**摘要:** 以  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  为钙源、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  为磷源、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  为硅源, 采用微波液相化学法在镁合金表面制备了硅掺杂羟基磷灰石双层涂层。涂层表层为絮状晶体, 底层为长片状晶体, 涂层的厚度约为  $9.9 \mu\text{m}$ 。研究了微波溶液中  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  添加量和微波溶液的 pH 值对硅掺杂羟基磷灰石涂层的结构和性能的影响。结果表明, 与羟基磷灰石相比, 硅掺杂羟基磷灰石涂层提高了对镁合金的保护作用, 促进了成骨细胞的增殖和分化。

**关键词:** 硅掺杂羟基磷灰石; 镁合金; 微波; 耐蚀性能; 生物性能

镁及镁合金具有良好的生物相容性、力学相容性与生物降解性, 是很有潜力的一类可降解植入材料, 有望应用于骨修复、骨替代、血管支架和口腔植入物等领域, 近年来在全世界范围内得到了广泛关注<sup>[1]</sup>。然而, 镁及镁合金在组织体液中降解过快, 其力学性能失效周期远小于临床骨缺损愈合所需时间; 此外, 过快降解引起的局部高镁离子环境和高 pH 值也会严重影响受伤组织的生长和愈合<sup>[2]</sup>。镁及镁合金过快的降解速率成为限制其临床应用的主要瓶颈。因此, 提高镁及镁合金的耐蚀性能从而延长其在人体内的服役周期是一个备受关注的重要课题。

生物活性涂层表面改性是提高镁及镁合金耐蚀性能的有效方法, 其设计思想结合了可降解镁及镁合金良好的力学相容性与生物活性涂层优异的骨传导和骨再生能力, 同时可降低镁及镁合金的降解速率, 将有望得到性能优异的生物活性可降解植入材料<sup>[3]</sup>。目前, 在镁及镁合金表面制备的生物活性涂层主要包括生物活性玻璃陶瓷涂层和 CaP 涂层等。

近年来, 本课题组对生物活性涂层包覆镁合金的制备与性能进行了系统研究: 采用溶胶凝胶法在镁合金表面制备了 45S5 生物玻璃陶瓷涂层<sup>[4]</sup>、CaP 玻璃陶瓷涂层<sup>[5]</sup>和羟基磷灰石涂层<sup>[6]</sup>; 采用水热法在镁合金表面制备了羟基磷灰石/植酸杂化涂层<sup>[7]</sup>; 采用液相化学法在镁合金表面制备了片状磷

收稿日期: 2016-06-23

收到修改稿时间: 2016-08-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51372166和81271954)。

第一作者: 申偲伯 (1988 -), 男, 河北秦皇岛人, 博士研究生。E-mail: shen\_sibo@126.com。

通讯作者: 蔡舒 (1965 -), 女, 江西萍乡人, 教授。E-mail: caishu@tju.edu.cn。

酸氢镁涂层<sup>[8]</sup>。虽然上述制备方法各具特点,但也都存在有一定的局限性,如溶胶凝胶法无法对涂层的形貌进行有效调控;水热法通常需要较长时间(1 h~4 h),并不是节能高效的制备方法。

近年来,微波加热在液相合成领域得到了广泛应用<sup>[9]</sup>。研究表明,微波辐射可以显著提高极性分子系统的化学反应速率<sup>[10]</sup>。此外,微波辐射还可以促进涂层在生长过程中的发散和延长<sup>[11]</sup>,有利于得到完整的涂层结构。羟基磷灰石 [HA, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH] 是 CaP 陶瓷的一种,具有与人骨无机物相似的组成和结构、良好的生物活性与生物相容性<sup>[12]</sup>。为了提高羟基磷灰石的生物性能,可以在羟基磷灰石晶格中引入硅酸根离子,得到硅掺杂羟基磷灰石。Porter 等<sup>[13]</sup>指出,硅酸根可以抑制羟基磷灰石晶体的生长,进而降低其结晶度,提高了溶解性和生物活性。

本文采用微波液相化学法,通过在溶液中添加偏硅酸钠,在镁合金表面制备硅掺杂羟基磷灰石涂层,研究了硅酸钠添加量、微波溶液 pH 值对涂层物相、形貌、电化学性能和生物性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 试样制备

将 AZ31 镁合金板加工为尺寸 10 mm × 10 mm × 2 mm 的片状试样,用 2000# SiC 砂纸打磨后置于 1.5 mol/l 的 NaOH 溶液中于 80°C 保温 1 h,用去离子水润洗、烘干。

分别将 0 g、0.13 g、0.26 g Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 加入 40 mL 去离子水中,磁力搅拌均匀,用稀 HNO<sub>3</sub> 将溶液的 pH 值调至 6.00;将 0.153 g Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 加入 30 mL 去离子水中,磁力搅拌均匀;将 0.05 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 加入 30 mL 去离子水中,磁力搅拌均匀,用稀 HNO<sub>3</sub> 将溶液的 pH 值调至 6.80。而后,将 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液和 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶液逐滴加入到 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 溶液中,磁力搅拌均匀,用稀 HNO<sub>3</sub> 将混合溶液的 pH 值调至 6.25 至 6.70,得到微波溶液。

将碱处理后的镁合金片置于盛有微波溶液的烧杯中,将烧杯置于微波化学反应器 (2450 MHz) 中快速加热至 100°C,保温 10 min 后将试样立即取出,用去离子水和乙醇润洗、热风吹干,得到涂层包覆镁合金试样。

### 1.2 试样表征

采用日本 Rigaku 公司的 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析涂层的物相,以 Cu K $\alpha$  为射线源,扫描速率为 4°/min。采用日本 Hitachi 公司的 S-4800 型扫描电镜 (SEM) 观察涂层表面形貌。

电化学测试以 pH 值为 7.4、温度为 37°C 的模拟体液 (Simulated Body Fluid, SBF)<sup>[14]</sup> 作为测试介质。电化学测试采用三电极系统:饱和甘汞电极为参比电极;铂电极为对电极;涂层包覆镁合金为工作电极。其中,试样使用环氧树脂封装,裸露面积为 100 mm<sup>2</sup>。测试之前,将工作电极在 SBF 中浸泡 10 min 得到稳定的开路电位,交流阻抗测试所用的正弦扰动信号的振幅为 5 mV,频率范围为 100 kHz~0.01 Hz。对于每组试样,至少进行 5 次平行测试保证重复性。

### 1.3 细胞相容性测试

细胞培养之前,涂层包覆镁合金试样依次用生理盐水、蒸馏水冲洗,然后使用辐照剂量为 25 kGy 的 Co-60 射线对试样进行消毒。选用成骨细胞系 MC3T3-E1 为培养对象。细胞培养基选用 DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium) 并含有 10% 胎牛血清,温度为 37°C,湿度为含有 5% CO<sub>2</sub> 的饱和湿度。将清洗、消毒后的试样移至 24 孔板,每孔滴加 1.5 mL 密度为 1.0 × 10<sup>5</sup> cells/mL 的细胞悬浮液。细胞培养 1 d、4 d 和 7 d 之后,分别用四甲基偶氮唑盐比色法 (MTT) 分析试样表面成骨细

胞的增殖情况, 在细胞培养板中每孔加入 1 mL 的 MTT 溶液, 然后使用酶标仪在 490 nm 的波长下读取吸光度。细胞培养 4 d 和 7 d 之后, 分别采用逆转录多聚合酶链式反应 (Reverse Transcription-Polymerase Chain Reaction, RT-PCR) 技术 (管家基因为 GAPDH) 测量主要成骨细胞分化标记物: RUNX2 转录因子、骨钙蛋白 (OC) 和 I 型胶原蛋白 (COL-I) 的表达。使用数学软件 SPSS 进行数据分析, 每个实验点进行 8 次平行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 添加量对涂层结构和电化学性能的影响

为了获得硅掺杂羟基磷灰石涂层, 在微波溶液中添加适量的 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>。由于微波溶液为弱酸性, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 在溶液中将发生水解反应形成硅溶胶 [Si(OH)<sub>4</sub>]<sup>[15]</sup>。为了研究微波溶液中 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 添加量对涂层的物相、形貌和电化学性能的影响, 将微波溶液的 pH 值固定为 6.30。XRD 测试表明, 添加 0 g, 0.13 g 和 0.26 g Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 的微波溶液得到的涂层均为单相羟基磷灰石结构。以添加 0.13 g Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 得到的涂层为例, 其 XRD 谱图如图 1 (a) 所示。与镁合金裸片的 XRD 谱图 [图 1 (b)] 相比, 涂层的图谱在 2θ 为 25.9° 和 32.2° 的位置处均出现了六方羟基磷灰石的特征峰 (JCPDS No. 74-0566)。

添加不同 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 得到的羟基磷灰石涂层的表面形貌如图 2 所示。对比低倍照片 [图 2 (a)、(c) 和 (e)], 发现 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 添加量为 0.13 g 时得到的涂层表面均匀平整; 不添加 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 得到的涂层表面不如前者致密; 当 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 添加量为 0.26 g 时, 得到的羟基磷灰石涂层表面出现明显裂纹。对比相应

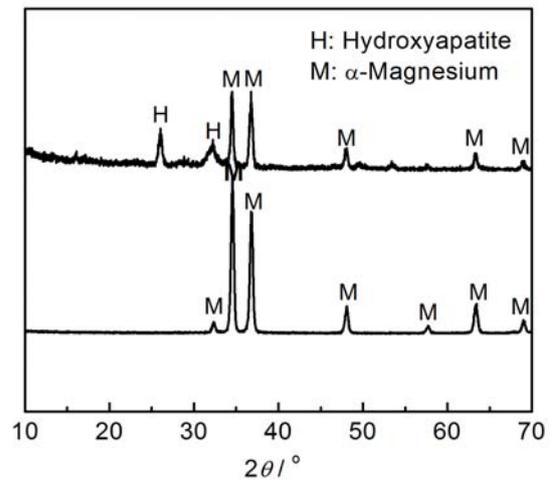


图 1 (a) 添加 0.13 g Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 的微波溶液得到的涂层和 (b) 镁合金裸片的 XRD 谱图  
Figure 1 XRD patterns of (a) the coating prepared with 0.13 g Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> addition and (b) naked magnesium alloy

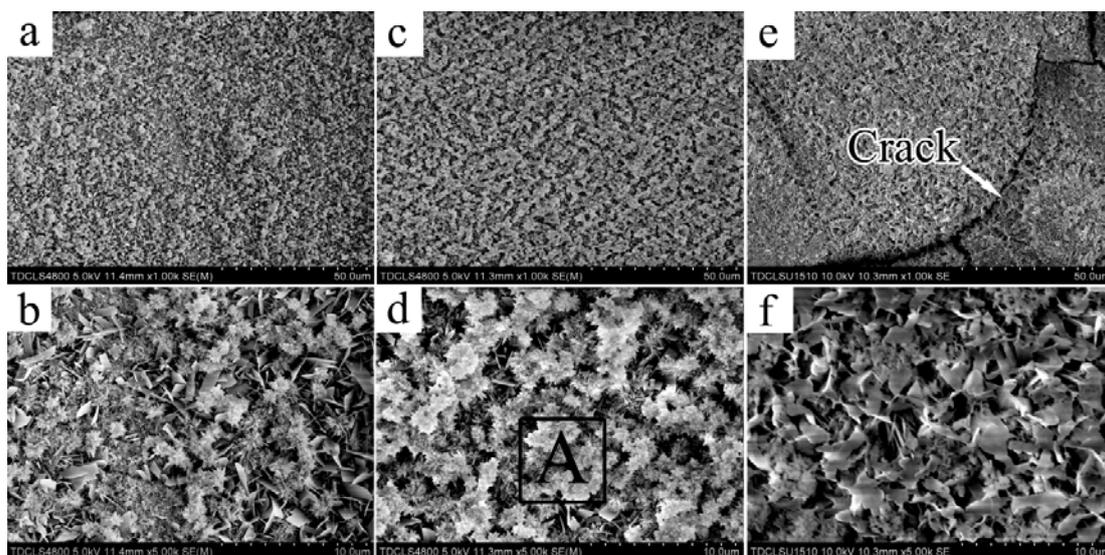


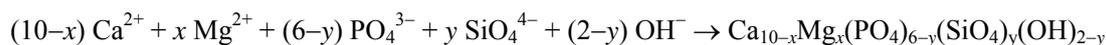
图 2 在添加不同剂量 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 的微波溶液得到的羟基磷灰石涂层表面形貌  
Figure 2 Surface morphologies of the hydroxyapatite coatings prepared with different Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> addition: (a, b) 0 g; (c, d) 0.13 g; (d, f) 0.26 g

的高倍放大图 [图 2 (b)、(d) 和 (f)], 发现当  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  添加量为 0.13 g 时, 得到的涂层表面为絮状晶体; 当不添加  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  时, 得到的涂层表面由絮状晶体和长片状晶体杂化构成; 当  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  添加量为 0.26 g 时, 得到的涂层表面为大尺寸的团聚物。

在微波辐射下, 微波溶液逐渐沸腾, 微波溶液温度的升高提高了羟基磷灰石成核和长大的化学驱动力, 进而大量羟基磷灰石从微波溶液中析出。在微波液相化学反应中, 微波溶液中的羟基 ( $\text{OH}^-$ ) 由  $\text{Si}(\text{OH})_4$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  共同提供。 $\text{Si}(\text{OH})_4$  是由  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  水解制得; 而  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  则是在对镁合金进行碱处理时其表面形成的产物。呈空间分布的羟基有效促进了羟基磷灰石同时在微波溶液和镁合金表面均匀、快速的异相成核和长大。随着  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  添加量由 0 g 增大至 0.26 g, 微波溶液中硅溶胶的浓度逐渐增大。当微波溶液中不含硅溶胶时, 羟基磷灰石只能自发成核, 所以得到的絮状晶体较少; 当微波溶液中含硅溶胶过多时 (添加 0.26 g  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), 絮状晶体发生了明显团聚, 降低了涂层的均匀性, 进而产生裂纹。因此, 只有在合适浓度下 (如添加 0.13 g  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), 硅溶胶才能促使絮状晶体在镁合金表面均匀、致密地沉积, 有望实现对镁合金有效保护。

硅溶胶除了发挥羟基辅助异相成核作用之外, 还可进入羟基磷灰石晶格取代  $\text{PO}_4^{3-}$ 。为了确定进入到羟基磷灰石晶格中硅的量, 对图 2 中 A 区域进行 EDS 分析, 结果如表 1 所示。所得到的硅掺杂羟基磷灰石涂层中的  $\text{Ca}/(\text{P}+\text{Si})$  摩尔比约为 1.14, 小于羟基磷灰石的理论  $\text{Ca}/\text{P}$  摩尔比 1.67, 这说明有一定量的  $\text{Mg}^{2+}$  进入了羟基磷灰石晶格取代  $\text{Ca}^{2+}$ 。

硅掺杂羟基磷灰石涂层的形成过程可由下式表示:



计算可得,  $x$  约为 3.16,  $y$  约为 0.39。当  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  添加量为 0.13 g 时, 微波溶液中  $\text{Si}/\text{P}$  摩尔比为 7.6, 远大于得到的硅掺杂羟基磷灰石涂层的  $\text{Si}/\text{P}$  摩尔比 (0.070)。

添加不同  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的微波溶液得到的试样的电荷转移电阻如表 2 所示。具有致密、平整表面结构的试样 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  添加量为 0.13 g) 具有较大的电荷转移电阻, 为  $43.3 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。不添加  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的试样表面絮状晶体不致密, 不能起到有效的物理屏障作用, 所以其电荷转移电阻较小 ( $26.1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )。对于  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  添加量为 0.26 g 的试样, 其表面出现裂纹, 腐蚀液体将通过裂纹向涂层内部渗透, 进而接触到镁合金基体, 所以试样的电荷转移电阻更小, 为  $9.3 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。由此可见, 微波溶液中  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的添加量为 0.13 g 时得到的硅掺杂羟基磷灰石涂层表面致密、平整, 且试样具有较大的电化学阻抗。在以下的讨论中,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的添加量将固定为 0.13 g。

表 1 硅掺杂羟基磷灰石涂层的能谱数据  
Table 1 EDS analysis results for SiHA coating

Ca		P		O		Mg		Si		Mole ratio of Ca/(P+Si)
wt%	atom %	wt%	atom %	wt%	atom %	wt%	atom %	wt%	atom %	
29.86	17.19	19.01	14.16	41.09	59.27	8.83	8.38	1.20	0.99	1.14

表 2 添加不同  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的微波溶液得到的试样的电荷转移电阻  
Table 2 Charge transfer resistance of the samples with different  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  addition

Sample No.	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ addition / g	Charge transfer resistance / $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$
1	0.00	26.1
2	0.13	43.3
3	0.26	9.3

## 2.2 微波溶液的 pH 值对涂层形貌和电化学性能的影响

有研究指出<sup>[16]</sup>, 在羟基磷灰石析出反应中, 羟基磷灰石析出的化学驱动力与微波溶液的 pH 值及反应温度密切相关, pH 值的增大和微波溶液温度的升高都将提高羟基磷灰石析晶和长大的化学驱动力。此外, 化学驱动力将影响羟基磷灰石涂层的形貌, 进而影响对镁合金的保护作用, 为此本文研究了微波溶液的 pH 值对羟基磷灰石涂层形貌和电化学性能的影响。

不同 pH 值微波溶液得到的硅掺杂羟基磷灰石涂层的表面形貌显著不同, 如图 3 所示。当微波溶液 pH 值为 6.25 时, 得到的涂层由大量长片状晶体近似垂直排列而成 [图 3 (a)]; 当微波溶液 pH 值为 6.30 时, 得到的涂层具有双层结构 [图 3 (b)]: 表层为絮状晶体, 底层为长片状晶体 [长片状晶体的放大像如图 3 (b) 中插图所示], 其中, 表层絮状晶体几乎完全覆盖底层长片状晶体; 当微波溶液 pH 值为 6.35 时, 得到的涂层表层絮状晶体产生了一定的团聚, 导致其致密度下降, 不能完全覆盖底层长片状晶体 [图 3 (c)]; 当微波溶液的 pH 值为 6.45 时, 得到的涂层表层絮状晶体产生了不均匀团聚, 分布在底层长片状晶体表面 [图 3 (d)]; 当微波溶液的 pH 值为 6.70 时, 得到的涂层表层絮状晶体产生了严重团聚, 形成若干大球状结构, 同时底层晶体由长片状转变为圆片状 [图 3 (e)]。以上现象说明, 微波液相化学法制备的硅掺杂羟基磷灰石涂层为双层结构, 表层晶体和底层晶体的形貌都与微波溶液的 pH 值密切相关。

为了得到结构致密、完整的硅掺杂羟基磷灰石双层涂层, 微波溶液的 pH 值选定为 6.30。若微波溶液的 pH 值过小 (如 6.25), 则硅掺杂羟基磷灰石析出的化学驱动力太小, 导致表层晶体不能析出, 只得到底层长片状晶体, 这也说明 Mg-OH 比 Si-OH 具有更强诱导羟基磷灰石成核的能力; 若微波溶液的 pH 值过大 (如 6.35~6.70), 则硅掺杂羟基磷灰石析出的化学驱动力过大, 导致表层晶体和底层晶体同时剧烈析出, 为了降低硅掺杂羟基磷灰石晶体和微波溶液的界面能, 必然造成硅掺杂羟基磷灰石晶体自发团聚。此外, 由于硅掺杂羟基磷灰石的剧烈析出, 导致微波溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度下降, 不能够在液相化学反应后期析出足够的表层晶体, 所以 pH 值为 6.70 的微波溶液得到的涂层的表层仅为零星的花状团聚物。同时, 微波溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的缺乏也会导致底层晶体无

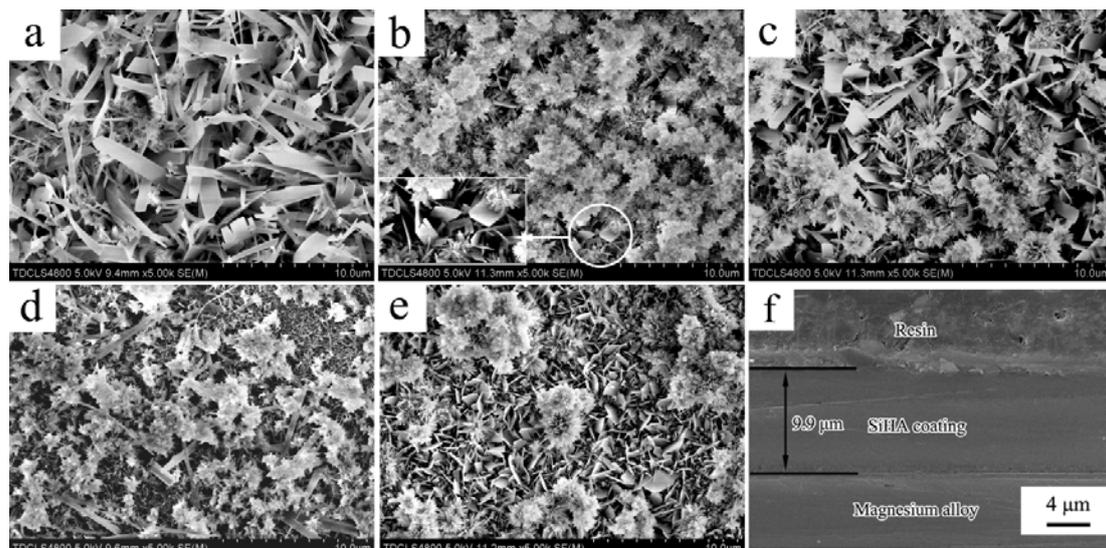


图 3 不同 pH 值的微波溶液得到的涂层表面形貌: (a) 6.25; (b) 6.30; (c) 6.35; (d) 6.45; (e) 6.70。

(f) 为 pH = 6.30 的微波溶液得到的涂层的截面形貌

Figure 3 Surface morphologies of the coatings prepared with different pH value of the microwave solution: (a) 6.25, (b) 6.30, (c) 6.35, (d) 6.45 and (e) 6.70. (f) shows the cross-section morphology of the coating prepared with the pH value of 6.30

法长成长片状，只能得到圆片状结构。

为了评价硅掺杂羟基磷灰石涂层形貌变化对镁合金保护作用的影响，对不同 pH 值微波溶液得到的试样进行了交流阻抗测试，结果列于表 3。试样的电荷转移电阻与涂层的形貌密切相关，具有致密表层结构的硅掺杂羟基磷灰石涂层 (pH = 6.30) 起到了较好的物理屏障作用，其电荷转移电阻较大，为  $43.3 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

表 3 不同 pH 值的微波溶液得到的试样的电荷转移电阻

Table 3 Charge transfer resistance of the samples prepared with different pH values of microwave solution

Sample No.	pH value of microwave solution	Charge transfer resistance / $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$
1	6.25	12.0
2	6.30	43.3
3	6.35	38.5
4	6.45	29.0
5	6.70	10.0

### 2.3 硅掺杂羟基磷灰石包覆镁合金的细胞相容性

由上可知，“硅掺杂”提高了羟基磷灰石涂层层层絮状晶体的致密度，进而提高了试样的电学阻抗。当微波溶液的 pH 值为 6.30 时，得到的试样具有较大的电学阻抗。对于可降解镁合金植入物，必须具备一定的耐蚀性能，同时还应该具备一定的细胞相容性。以  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  添加量为 0.13 g 得到的硅掺杂羟基磷灰石包覆镁合金为测试样，羟基磷灰石包覆镁合金为参比样，进行了细胞培养实验。成骨细胞培养 1 d、4 d 和 7 d 之后，使用 MTT 法分析不同试样表面细胞增殖情况，结果如图 4 所示。

从细胞活性变化的整体趋势来看，随着培养时间的延长，两组试样的细胞活性均下降，这是由于在细胞培养初期镁合金逐渐降解导致培养基的碱化造成的。培养 7 d 后，硅掺杂羟基磷灰石包覆镁合金的细胞活性为 44%，显著高于羟基磷灰石包覆镁合金 32%，这是由于硅掺杂羟基磷灰石涂层为镁合金提供了较好的保护作用，减弱了培养基的碱化。

本实验所使用的基体为商用 AZ31 镁合金，其本身的耐蚀性能较差，所以没有对镁合金裸片进行细胞相容性测试。在 Kim 等人<sup>[17]</sup>的研究中，

细胞培养 7 d 后，具有较高耐蚀性的纯镁裸片的细胞活性仅为大约 10%。由此预测，本实验中所用的 AZ31 镁合金裸片的细胞活性将会更小。

骨生成是多种因素调节的复杂过程。本研究中，通过检测主要成骨细胞分化相关标记物 (如 RUNX2 转录因子、I 型胶原蛋白和骨钙蛋白) 来评价成骨细胞在试样表面的分化情况。成骨细胞分化可分为三个主要阶段：骨细胞外基质合成阶段、成熟阶段和矿化阶段。在成骨细胞分化的不同阶段，不同标记物发挥的作用不同：在成骨细胞分化早期，RUNX2 转录因子发挥了重要的正向调控作用；I 型胶原蛋白是骨细胞外基质的主要成分；骨钙蛋白在矿化阶段分泌入骨细胞外基

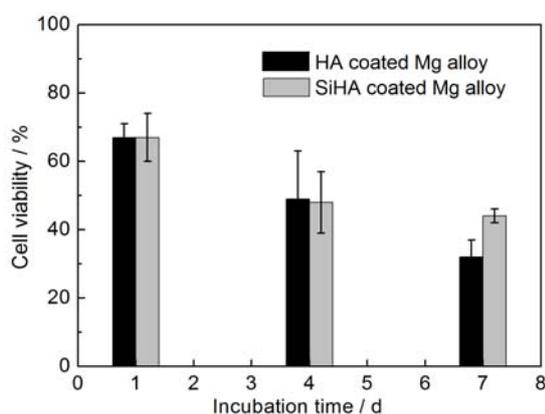


图 4 成骨细胞在不同试样表面培养不同周期后的细胞活性

Figure 4 Cell viability of different samples after being cultured for different periods.

质, 是一种矿化结合蛋白, 是成骨细胞分化晚期标记物。

成骨细胞在试样表面培养不同周期后的半定量 RT-PCR 结果如图 5 所示。由图 5 (a) 可以看出, 细胞培养 7 d 后, 硅掺杂羟基磷灰石包覆镁合金 RUNX2 转录因子的表达显著高于羟基磷灰石包覆镁合金, 说明硅掺杂羟基磷灰石涂层上调了主要成骨基因。由图 5 (b) 和图 5 (c) 可以看出, 细胞培养 7 d 后, 硅掺杂羟基磷灰石包覆镁合金 I 型胶原蛋白和骨钙蛋白的表达均显著高于羟基磷灰石包覆镁合金, 说明硅掺杂羟基磷灰石涂层具有较高的成骨细胞外基质矿化能力。“硅掺杂”提高了羟基磷灰石涂层表层絮状晶体的致密度, 增大了涂层的比表面积, 进而增强了成骨细胞的分化。

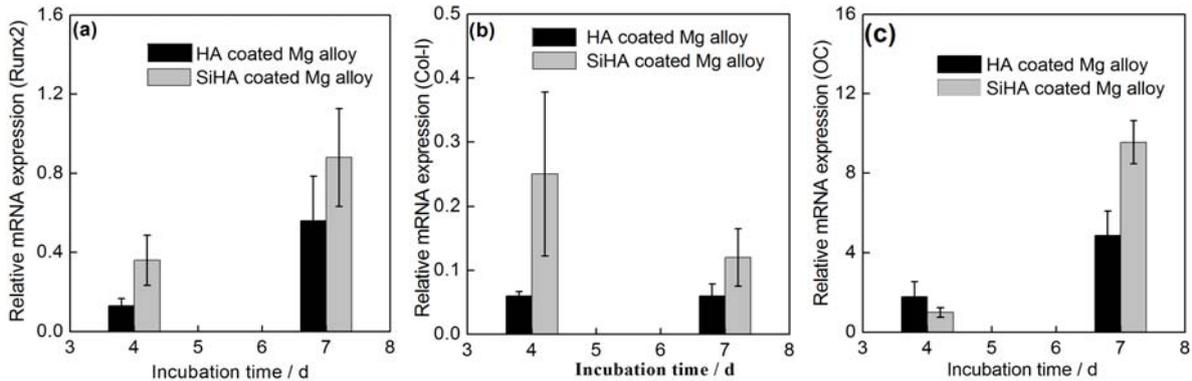


图 5 成骨细胞在不同试样表面培养不同周期后的半定量 RT-PCR 结果:

(a) RUNX2 的表达; (b) I 型胶原蛋白的表达; (c) 骨钙蛋白的表达

Figure 5 Semiquantitative RT-PCR results obtained on different samples after being cultured for different periods: (a) RUNX2, (b) COL-I and (c) OC

### 3 结 论

采用微波液相化学法在镁合金表面制备了硅掺杂羟基磷灰石双层涂层: 表层为絮状晶体, 底层为长片状晶体, 涂层的厚度为  $9.9 \mu\text{m}$ 。当微波溶液中  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的添加量为  $0.13 \text{ g}$ , 微波溶液的 pH 值为  $6.30$ , 微波加热时间为  $10 \text{ min}$ , 得到的硅掺杂羟基磷灰石涂层具有较大的电化学阻抗, 为  $43.3 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。“硅掺杂”提高了羟基磷灰石涂层表层絮状晶体的致密度, 进而提高了对镁合金的保护作用, 促进了成骨细胞的增殖和分化。

### 参考文献

- [1] ZHANG YF, GU XN, WITTE F, et al. Biodegradable metals [J]. *Materials Science and Engineering R*, 2014, 77: 1–34.
- [2] STAIGER MP, PIETAK AM, HUADMAI J, et al. Magnesium and its alloy as orthopedic biomaterials: A review [J]. *Biomaterials*, 2006, 27: 1728–1734.
- [3] HENCH LL, POLAK JM. Third-generation biomedical materials [J]. *Science*, 2002, 295: 1014–1017.
- [4] SHEN SB, CAI S, XU GH, et al. Influence of heat treatment on bond strength and corrosion resistance of sol-gel derived bioglass-ceramic coatings on magnesium alloy [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2015, 45: 166–174.
- [5] WANG XX, CAI S, XU GH, et al. Surface characteristics and corrosion resistance of sol-gel derived  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$  bioglass-ceramic coated Mg alloy by different heat-treatment temperatures [J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2013, 67: 629–638.
- [6] YE XY, CAI S, XU GH, et al. The influence of mesoporous on the corrosion resistance of hydroxyapatite coated AZ31 Mg alloy [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161: 145–150.
- [7] ZHANG M, CAI S, SHEN SB, et al. In-situ defect repairing in hydroxyapatite/phytic acid hybrid coatings

