

NGHIÊN CỨU CẢI THIỆN QUY TRÌNH CHẾ TẠO LỚP PHỦ Ca-P TRÊN BỀ MẶT KIM LOẠI TITAN

Đến tòa soạn 10-03-2021

Lê Văn Lâm, Nguyễn Thị Trúc Linh

Trường Đại học Sư phạm TP. Hồ Chí Minh

Phan Đình Tuấn

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP. Hồ Chí Minh

SUMMARY

IMPROVEMENT OF TECHNOLOGY TO CREATE THE Ca-P COATING LAYER ON TITANIUM FOIL

A Ca-P coating can be formed on the surface of titanium metal by immersing the metal in a simulated biofluid (SBF) for an extended period, usually around 28 days. In this work, we try to reduce the forming time of Ca-P coating layer by adjusting the concentration of substances in the SBF solution, and changing the impregnation technology by the technique of dipping and drying. The morphology and elemental composition of the metal surface after the modified treatment were compared with the original metal surface to evaluate the Ca-P coating layer formation level. Using the coating and heating technique with the modified SBF solution with a repeated cycle of 3 hours / 1 cycle (performed 5 times), the Ca / P ratio obtained on the metal surface is 2.24 according to the Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) method, and a Hydroxyapatite phase was detected by (X-ray diffraction) XRD diagram. In addition, the scanning electron microscope (SEM) analysis results have provided clearer information about the surface morphology of the primary samples and the samples after forming a Ca-P coating layer in SBF solution by the improved procedures.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay, việc ứng dụng kim loại titan trong công nghệ cấy ghép xương ngày càng phổ biến nhờ những tính năng đặc biệt của nó như có độ bền cao, khả năng chống ăn mòn tốt và khả năng chống mài mòn cao [1]. Kim loại titan có thể sử dụng trong chế tạo giá đỡ, thanh nẹp xương và dùng làm vật liệu cấy ghép vĩnh viễn hiệu quả [2]. Tuy nhiên, kim loại titan là một vật liệu vô cơ có độ tương thích sinh học không cao, dẫn đến việc hình thành và phát triển mô xương trên bề mặt kim loại này không đều, dễ có nguy cơ viêm nhiễm và việc cấy ghép không đạt đến mức độ hoàn thiện như xương và tế bào ban đầu [3, 4, 5]. Từ một số hạn chế của kim loại titan, các nhà khoa học đã có nhiều cách tiếp cận trong nghiên cứu nhằm khắc phục các nguy cơ kể trên, trong đó có

định hướng chế tạo lớp phủ Ca-P trên bề mặt kim loại này.

Ở Việt Nam, một số công trình công bố về chế tạo lớp phủ chứa các hợp phần Ca-P như là phương pháp ngâm tẩm trong dịch mô phỏng sinh học (SBF) [6, 7], hay phương pháp sol-gel [8]. Tuy nhiên, các tác giả này sử dụng chất nền là kim loại thép không gỉ 316L. Trên thế giới, đã có rất nhiều công trình công bố về chế tạo lớp phủ chứa hợp phần Ca-P trên nền hợp kim titan bằng phương pháp ngâm trong dịch SBF như là: A Kar và cộng sự [9] đã nghiên cứu về khả năng kết tủa của hydroxyapatite (HAp) trên đế hợp kim của titan. Sang – Hoon Rhee [10] đã nghiên cứu về ảnh hưởng của sự có mặt axit xitric đến sự hình thành HAp trong dịch sinh học ở trong cơ thể người. Barrere và cộng sự [11] đã nghiên cứu ảnh hưởng của các ion Mg^{2+} trong dung dịch SBF (x5) đến sự

hình thành lớp phủ Ca-P trên đế hợp kim titan. Trong một công trình khác, Barrere [12] đã tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của ion hidrocacbonat và lực ion trong dung dịch SBF (x5) đến sự hình thành lớp phủ này. Trong các nghiên cứu này, mặc dù Barrere và cộng sự [11, 12] có đề cập đến việc thay đổi nồng độ, nhưng chưa đề cập đến vấn đề giảm thời gian trong quy trình chế tạo lớp phủ. M.F. Maitz cùng cộng sự [13] đã nghiên cứu về phương pháp để thúc đẩy quá trình hình thành hợp phần Ca-P trên đế kim loại và cải thiện khả năng tương tác sinh học bằng phương pháp cấy ion. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã cải thiện quy trình chế tạo lớp phủ đã được trình bày trong công trình [11, 12] bằng cách kết hợp tiên xử lý bề mặt kim loại bằng dung dịch hidroperoxít 30%, đồng thời thay đổi kỹ thuật ngâm tẩm bằng kỹ thuật nhúng phủ kết hợp sấy nóng với chu kì lặp 3 giờ/1 lần và thay đổi thời gian ngâm tẩm. Đặc trưng của bề mặt kim loại

sau biến tính đã được so sánh với bề mặt kim loại ban đầu để đánh giá hiệu quả của việc cải thiện quy trình chế tạo lớp phủ Ca-P.

2. THỰC NGHIỆM

Kim loại titan dạng tấm, chiều dày 0.1 mm (KPC Metal Co., Ltd., Hàn Quốc) được cắt thành các hình vuông với cạnh 1cm. Các tấm kim loại nhỏ được làm sạch bằng máy đánh siêu âm, sử dụng lần lượt các dung dịch axeton, etanol (70%) và cuối cùng là nước cất. Sau đó chúng tiếp tục được tiên xử lý trong dung dịch hidroperoxít 30%, ở nhiệt độ khoảng 80°C trong 48 giờ. Các tấm kim loại được rửa lại bằng nước cất, sấy khô và bảo quản trước khi được sử dụng làm chất nền/đế cho lớp phủ Ca-P.

Chuẩn bị dung dịch phủ:

Hàm lượng các chất có trong dung dịch huyết tương (HBP), SBF và SBF cải tiến được nêu trong Bảng 1.

Bảng 1. Bảng giá trị hàm lượng các chất có trong dung dịch HBP, SBF và SBF cải tiến

STT	Đơn vị: mM	NaCl	MgCl ₂ ·6H ₂ O	CaCl ₂	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	NaHCO ₃	NaOH
1	HBP*	146,7	1,5	2,5	1,0	27,0	0,0
2	SBF	146,7	1,5	2,5	1,0	4,2	0,0
3	SBF cải tiến 1	733,5	12,0	12,5	5,0	0,0	0,0
4	SBF cải tiến 2	0,0	0,0	3,0	5,0	0,0	3,0

* *Biomaterials 23 (2002) 2211–2220*

Các dung dịch SBF và SBF cải tiến được pha từ các hoá chất tinh khiết phân tích (Trung Quốc), bao gồm natri clorua, magie clorua, canxi clorua, đinatri hidrophosphat, natri hidroxít, natri hidrocacbonat và nước cất hai lần.

Quy trình 1:

Các đế được ngâm độc lập trong dung dịch SBF (trong 28 ngày, kí hiệu mẫu **Ti-SBF-28**) và dung dịch SBF cải tiến 1 (trong 48 giờ, kí hiệu mẫu **Ti-SBF1**), nhiệt độ dung dịch nhúng phủ 25-27 °C. Sau đó, các đế được rửa lại bằng nước cất và sấy khô ở 110 °C.

Quy trình 2:

Các đế được ngâm trong dung dịch SBF cải tiến 2 ở nhiệt độ 25-27 °C trong 3 giờ rồi lấy ra và sấy bằng thiết bị sấy Philips HP8232, công suất 1200 W, nhiệt độ 70-75 °C với thời gian sấy 5 phút, sau đó lại ngâm trong dung dịch SBF cải tiến 2 với quy trình lặp lại thêm 4 lần với tổng thời gian ngâm trong dung dịch SBF cải tiến 2 là 15h. Sau đó, các đế cũng được rửa

lại bằng nước cất và sấy khô ở 110°C. Kí hiệu mẫu là **Ti-SBF2**.

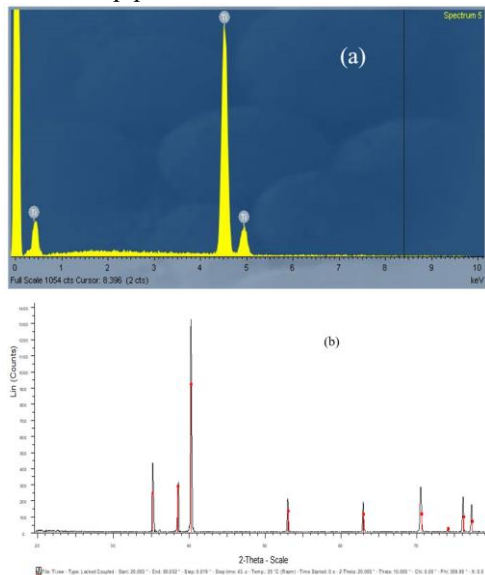
Bề mặt của các đế ban đầu và sau biến tính được phân tích bằng các phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) kết hợp với ảnh SEM (S-4800, Hitachi, Nhật Bản), phương pháp nhiễu xạ tia X (Bruker D8, Trường Đại học Bách khoa - ĐHQG TP HCM).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

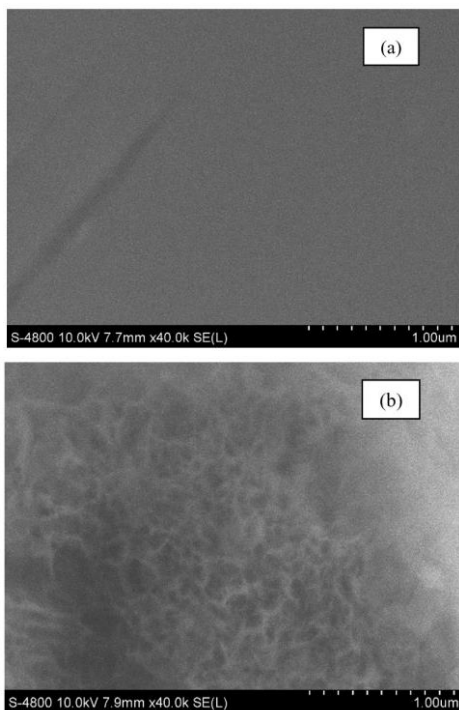
3.1. Đặc trưng của bề mặt kim loại titan sau giai đoạn tiên xử lý

Kết quả phân tích thành phần các nguyên tố trong mẫu tiên xử lý tại 5 vị trí khác nhau cho thấy trên phổ EDX (hình 1a) chỉ xuất hiện các pic ứng với kim loại titan, không xuất hiện các nguyên tố tạp chất nào khác. Đồng thời, giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 1b) của bề mặt kim loại chỉ xuất hiện các pic đặc trưng của titan (JCPDS, №-00-044-1249). Sau khi các bề mặt được làm sạch và tiên xử lý trong dung dịch hidroperoxide 30%, ở nhiệt độ khoảng 80°C

trong 48 giờ, hình thái bề mặt có sự thay đổi. Ảnh SEM của bề mặt trước và sau khi oxy hóa bằng hidroperoxít 30% được trình bày ở hình 2, cho thấy ở thang đo 1.0 μm , bề mặt chuyển từ trơn phẳng sang nhám đều. Quá trình làm tăng độ nhám bề mặt nhằm tăng hiệu quả bám dính của lớp phủ Ca-P trên bề mặt.

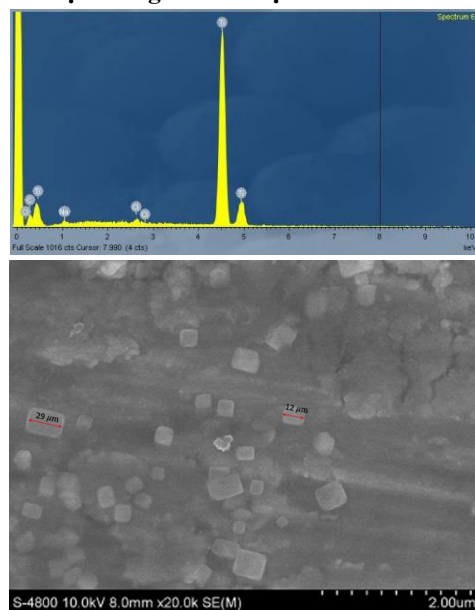


Hình 1. Phổ EDX (a) và giản đồ XRD (b) của bề mặt kim loại titan ban đầu

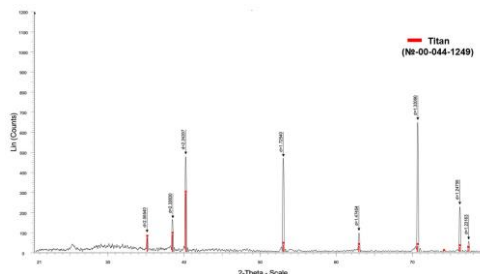


Hình 2. Ảnh SEM của bề mặt kim loại titan ban đầu (a) và sau giai đoạn tiền xử lý bằng dung dịch H_2O_2 30% (b)

3.2 Đặc trưng của bề mặt mẫu *Ti-SBF-28*



Hình 3. Phổ EDX (a) và ảnh SEM (b) của mẫu *Ti-SBF-28*



Hình 4. Giản đồ XRD của mẫu *Ti-SBF-28*

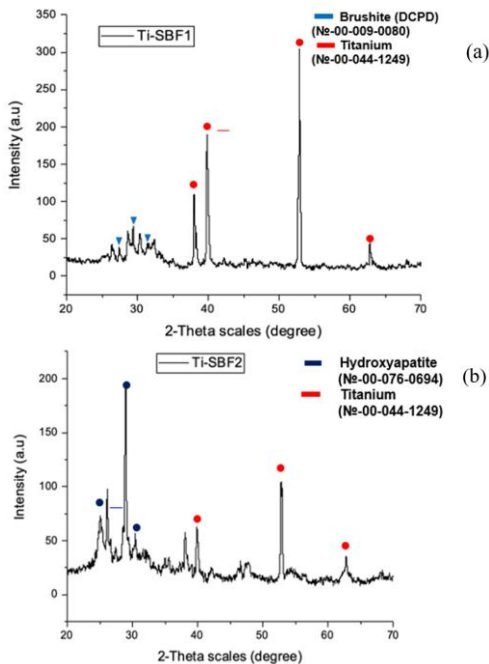
Kết quả phân tích thành phần nguyên tố trong mẫu *Ti-SBF-28* nung ở 400 $^{\circ}\text{C}$ trong 3h tại 5 vị trí khác nhau cho thấy trên phổ EDX (hình 3a), ngoài các pic của Ti, còn có sự xuất hiện của các pic Na, Cl, C. Đặc biệt, ảnh SEM của bề mặt mẫu này xuất hiện các hạt dạng khối lập phương với kích thước khoảng 2.0-4.0 μm . Để xác định thành phần pha của các hạt dạng khối lập phương này, bề mặt mẫu được phân tích XRD và kết quả được trình bày ở hình 4. Giản đồ XRD của mẫu *Ti-SBF-28* xuất hiện các pic đặc trưng của pha kim loại nền titan, tương tự kết quả thu được ở hình 1a. Tuy nhiên, sự xuất hiện của một số pic có cường độ rất thấp ở vị trí góc 2θ 25,5 đến 33 $^{\circ}$ không thể quy kết cho một pha cụ thể nào. Điều đặc biệt ở đây là, mặc dù mẫu *Ti-SBF-28* được nung và ủ nhiệt ở 400 $^{\circ}\text{C}$, còn mẫu kim loại titan ban đầu không được xử lý nhiệt, và cả 2 mẫu được

phân tích với cùng điều kiện, nhưng cường độ pic đặc trưng của pha titan ở mẫu **Ti-SBF-28** giảm đáng kể. Hơn nữa xuất hiện một số pic cường độ rất thấp chưa được định danh trong khoảng vị trí góc 2 theta từ 25,5° đến 33°. Kết quả này chỉ ra rằng trên bề mặt kim loại nền titan sau khi ngâm trong dịch SBF 28 ngày đã có sự hình thành một lớp phủ có thành phần hỗn hợp tinh thể và vô định hình.

Từ các kết quả trên, có thể đưa đến nhận xét là kỹ thuật ngâm trong dịch SBF có nồng độ tương tự huyết tương và thời gian kéo dài 28 ngày chưa thực sự hiệu quả và chưa hình thành được lớp phủ HAP trên bề mặt kim loại Ti. Theo một số công trình nghiên cứu [14, 15, 16, 17], sự phát triển của các lớp phủ Ca-P mô phỏng sinh học sẽ bị hạn chế bởi thời gian ngâm kéo dài (7-28 ngày) do sự tách kết tủa và lắng đọng kém đồng đều lên bề mặt kim loại ngâm.

3.3. Đặc trưng của bề mặt mẫu **Ti-SBF1** và **Ti-SBF2**

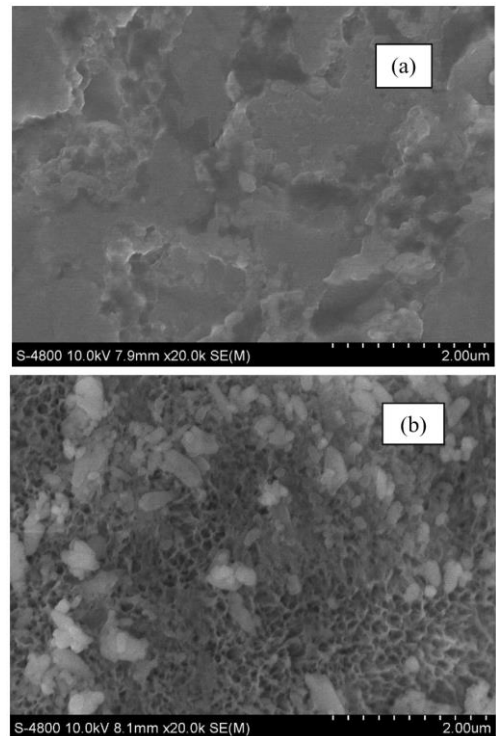
Giản đồ XRD của các mẫu **Ti-SBF1** và **Ti-SBF2** được trình bày ở hình 5.



Hình 5. Giản đồ XRD của các mẫu **Ti-SBF1** (a) và **Ti-SBF2** (b)

Giản đồ XRD của các mẫu **Ti-SBF1** và **Ti-SBF2** cho thấy ngoài các pic đặc trưng của pha kim loại nền titan còn có sự xuất hiện của các pic đặc trưng của pha Brushite (canxi

hidrophotphat, DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ở 26,4–26,6° và 30,2–30,4° (JCPDS №-00-009-0080) (hình 5a); và các pic đặc trưng của pha hydroxyapatite (HAP) ($\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$) ở 25,1–26,3° và 28,7–31,2° (JCPDS №-00-076-0694) (hình 5b). Ngoài ra, khi quan sát các ảnh SEM của hai mẫu **Ti-SBF1** và **Ti-SBF2** (hình 6) còn cho thấy việc sử dụng dung dịch SBF cải tiến 2 thu được lớp phủ kém đồng đều so với dung dịch SBF cải tiến 1, nhưng đều cao hơn trường hợp ngâm trong dịch SBF có nồng độ tương tự huyết tương và thời gian kéo dài 28 ngày. Các kết quả XRD và SEM chứng minh được tính hiệu quả của kỹ thuật nhúng phủ kết hợp sấy nóng so với phương pháp thông thường.



Hình 6. Ảnh SEM của các bề mặt mẫu **Ti-SBF1** (a) và **Ti-SBF2** (b)

So sánh với kết quả nghiên cứu được trình bày trong tài liệu [11,12], F.Barrere và cộng sự đã chế tạo lớp phủ Ca-P trên bề mặt hợp kim Ti6Al4V với nồng độ của dung dịch SBF đậm đặc gấp năm lần, với thời gian hoàn thành là 5,5 giờ. Các tác giả cho rằng các ion HCO_3^- hỗ trợ việc gắn khoáng Ca-P trên Ti6Al4V bằng cách giảm kích thước tinh thể Ca-P, và do đó làm tăng mức độ liên kết vật lý giữa lớp phủ Ca-P và chất nền Ti6Al4V. Như vậy, kỹ thuật

ngâm tẩm với sự gia tăng nồng độ một số cấu tử trong thành phần dung dịch SBF kết hợp sấy nóng tỏ ra hiệu quả hơn kỹ thuật ngâm tẩm sử dụng dịch SBF cơ bản, đặc biệt là giúp giảm thời gian hình thành lớp phủ từ 28 ngày về thời gian ngắn hơn rất nhiều. Kết quả cho thấy yếu tố nồng độ của dung dịch SBF ảnh hưởng lớn đến sự hình thành lớp phủ lên bề mặt kim loại Ti.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng, kỹ thuật nhúng phủ kết hợp sấy nóng hoặc kỹ thuật ngâm tẩm với sự gia tăng nồng độ một số cấu tử trong thành phần dịch SBF tỏ ra hiệu quả hơn kỹ thuật ngâm tẩm sử dụng dịch SBF cơ bản, đặc biệt là giúp giảm thời gian hình thành lớp phủ từ 28 ngày về 15h. Kết quả cho thấy yếu tố nồng độ của dung dịch SBF ảnh hưởng lớn đến sự hình thành các hợp phần Ca-P lên bề mặt kim loại. Đối với sự có mặt của ion kim loại Mg^{2+} làm tăng sự bám dính của các hợp phần Ca-P và bề mặt giúp cho lớp phủ dày hơn so với phương pháp ngâm tẩm thông thường phù hợp với kết quả của mẫu **Ti-SBF1**. Phương pháp nhúng phủ kết hợp với sấy nóng dựa trên nguyên lý tăng nồng độ tại thời điểm sấy nóng và nhúng phủ liên tục với 3 giờ/lần làm cho bề mặt lớp phủ dày lên sau mỗi lần sấy nóng phù hợp với kết quả của mẫu **Ti-SBF2**.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Revathi, S. Magesh, V. K. Balla, M. Das và G. C. Manivasagam, "Advances in Enhancement of Wear and Corrosion Resistance of Titanium Alloys," *Mater. Technol*, tập 31, số 12, pp. 696-704, 2016.
- [2] Joo L. Ong and Daniel C. N. Chan, "A Review of Hydroxyapatite and its use as a Coating in Dental Implants," *Biomedical Engineering*, tập 45, số 1-6, pp. 291-319, 2017.
- [3] D. V. M. M. R. T. J. B. E Eisenbarth, "Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys," *Biomaterials*, tập 25, số 26, pp. 5705-5713, 2004.
- [4] Y. W. H. Y. C. C. Z. Zhao, "Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys," *Materials & Design*, tập 85, số 15, pp. 640-652, 2015.
- [5] M. K. C. S. C. R. S. H. R. B. Jana Markhoff, "Biocompatibility and Inflammatory Potential of Titanium Alloys Cultivated with Human Osteoblasts, Fibroblasts and Macrophages," *Materials*, tập 10, số 1, p. 52, 2017.
- [6] Đ. T. M. T. Đ. L. Phạm Thị Năm, "Nghiên cứu tổng hợp màng Hydroxyapatite bằng phương pháp điện hoá trên nền thép không gỉ 316L có và không có màng Titanium nitride (TiN)," *Luận án Tiến sĩ Hoá học*, p. Hà Nội, 2016.
- [7] P. N. H. Đ. T. M. T. Phạm Thị Năm, "Nghiên cứu diễn biến điện hoá của vật liệu HAp/TiN/Thép không gỉ 316L trong dung dịch mô phỏng cơ thể người," *Tạp chí Hoá học*, tập 51, số 4, pp. 442-447, 2013.
- [8] N. T. Á. Tuyết., "Nghiên cứu chế tạo lớp phủ Hydroxyapatit có khả năng tương thích sinh học trên nền vật liệu titan bằng phương pháp sol-gel," *Luận án tiến khoa học vật liệu*, p. Hà Nội, 2019.
- [9] K. R. M. M. A. Kar, "Electrodeposition of hydroxyapatite onto nanotubular TiO₂ for implant applications," *Surface and Coatings Technology*, tập 201, số 4, pp. 3723-3731, 2006.
- [10] J. T. Sang-Hoon Rhee, "Effect of citric acid on the nucleation of hydroxyapatite in a simulated body fluid," *Biomaterials*, tập 20, số 22, pp. 2155-2160, 1999.
- [11] C. v. B. K. d. G. P. L. F. Barrerea, "Nucleation of biomimetic Ca-P coatings on Ti6Al4V from a SBF x 5 solution: influence of magnesium," *Biomaterials*, tập 23, số 10, pp. 2211-2220, 2002.
- [12] C. v. B. K. d. G. P. L. F. Barrere, "Influence of ionic strength and carbonate on the Ca-P coating formation from SBFx5 solution," *Biomaterials*, tập 23, số 9, pp. 1921-1930, 2002.
- [13] M. P. W. M. H. R. G. S. M.F. Maitza, "Promoted calcium-phosphate precipitation from solution on titanium for improved biocompatibility by ion implantation," *Surface and Coatings Technology*, tập 158, pp. 151-156, 2002.
- [14] P. L. I. K. K. d. G. T. Kokubo, "Bonelike Hydroxyapatite Induction by a Gel-Derived Titania on a Titanium Substrate," *The American Ceramic Society*, tập 77, số 5, pp. 1307-1312, 1994.
- [15] T. P. M. P. H. R. I. K. A. Yli-Urpo, "Calcium phosphate induction by sol-gel-derived titania coatings on titanium substrates in vitro," *Biomedical Materials Research*, tập 41, số 3, pp. 504-510, 1998.
- [16] P. L. P. Ducheyne, "Quasi-biological apatite film induced by titanium in a simulated body fluid," *Biomedical Materials Research*, tập 41, số 3, pp. 341-348, 1998.
- [17] T. K. H. K. S. S. T. K. T. Yamamuro, "Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3," *Biomedical Materials Research*, tập 24, số 6, pp. 721-734, 1990.