

文章编号: 1004 - 0609(2004)03 - 0460 - 05

Al-Ti 基体上纳米网状钙磷陶瓷/ 多孔 Al₂O₃ 生物复合涂层的原位生长^①

何莉萍¹, 吴振军², 陈宗璋²

(1. 湖南大学 机械与汽车工程学院, 长沙 410082; 2. 湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082)

摘要: 先采用 PVD 法在医用钛金属表面沉积一层 Al 膜, 得到 Al-Ti 基体材料; 而后采用阳极氧化与水热合成复合制备技术在 Al-Ti 基体上成功构造了由纳米网状磷酸盐组成的钙磷生物陶瓷/Al₂O₃ 多孔复合生物涂层。利用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、电子能谱(EDAX)、X 射线衍射(XRD)表征了阳极氧化前后铝膜和钙磷生物陶瓷涂层的微观形貌、元素构成以及晶相成分。结果表明: 在阳极氧化过程中, 钙、磷元素嵌入阳极氧化铝(AAO)膜, 并经水热处理反应原位生成钙磷陶瓷; 钙磷陶瓷晶体从 Al₂O₃ 孔洞长出并覆盖于多孔氧化膜的表面; 最终获得的钙磷生物陶瓷/多孔 Al₂O₃ 复合涂层具有纳米网状、多孔的结构特征。分析探讨了钙磷生物陶瓷/多孔 Al₂O₃ 复合涂层的原位生长过程, 浓度梯度与电位差分别是 Ca、P 元素进入 AAO 膜的主要推动力。

关键词: 磷酸钙; 钛基体; 阳极氧化; PVD; 水热处理; 生物复合材料

中图分类号: TG 148; O 611.4

文献标识码: A

In-situ growth of nanometric network calcium phosphate/porous Al₂O₃ biocomposite coating on Al-Ti substrate

HE Liping¹, WU Zhenjun², CHEN Zongzhang²

(1. College of Mechanical and Automotive Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Pure Al thin film was PVD-deposited on medical titanium to form Al-Ti substrate. Al-Ti substrate was then applied to the hybrid technique of anodization and hydrothermal treatment, which finally led to the successful fabrication of nanometric network calcium phosphate/porous Al₂O₃ biocomposite coating on Al-Ti substrate. Scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM), energy-dispersive X-ray analysis(EDAX) and X-ray diffraction(XRD) were employed to study the microstructures and compositions of Al thin film and calcium phosphate/porous Al₂O₃ biocomposite coating. The results indicate that the Ca and P ions are incorporated into the anodized aluminum oxide(AAO) during the anodization process, and the incorporated Ca and P are reacted to be calcium phosphate after hydrothermal treatment. The calcium phosphate grows from the holes of AAO and covers the surface of AAO layer. In addition, the mechanism for the in-situ growth process of calcium phosphate/porous Al₂O₃ biocomposite coating was discussed. The concentration gradient and potential difference contribute to the incorporation of Ca and P into AAO film, respectively.

Key words: calcium phosphate; Ti substrate; anodization; PVD; hydrothermal treatment; biocomposite

钛及其合金(如 Ti6Al4V)具有质轻、耐挤压、抗弯曲等优良的力学性能,是目前较多应用于人体

硬组织取代与修复领域的一类医用材料;但因属于惰性生物材料,在植入人体后有致毒(引起炎症、

① 基金项目: 香港 DAG 基金资助项目(7100222)

收稿日期: 2003 - 06 - 24; 修订日期: 2003 - 10 - 20

作者简介: 何莉萍(1968 -),女,教授,博士。

通讯作者: 陈宗璋,教授;电话: 0731 - 8823863; E-mail: elisahe68@yahoo.com

刺激、过敏等)和导致突变的危险^[1]。因此,各国研究者正积极开发优异生物活性与良好力学性能兼备的新一代人造硬组织材料,其中较为活跃的方向之一便是在钛及其合金表面构造生物活性磷酸钙盐陶瓷涂层。现已开发出多种在金属基体上制备生物活性涂层的工艺和方法。如:等离子喷涂法^[2]、溶胶-凝胶法^[3]、激光熔覆^[4]、仿生生长^[5]、化学沉积^[6]、电镀共沉积^[7]、电泳沉积^[8]、电结晶^[9]等。但由于热膨胀不匹配以及杂质相的生成引起涂层与基体结合强度低和生物活性下降^[10],使其难以满足长寿命、安全、可靠的临床应用要求。因此,研究新的制备工艺,开发新的生物复合材料体系就显得十分重要。

基于阳极氧化生成 Al₂O₃ 优异的耐磨、抗蚀性能以及具有多孔的结构特征^[11],我们提出了先在钛表面沉积铝膜,经阳极氧化获得 Al₂O₃/Al-Ti 基底,与此同时,钙、磷元素原位嵌入 Al₂O₃ 膜层中,再于酸性介质中水热处理,在多孔 Al₂O₃/Al-Ti 基底上原位生长钙磷生物陶瓷涂层的新工艺。研究了各阶段材料的组成与形貌特征,对钙磷生物陶瓷涂层的原位生长过程作了初步探讨。

1 实验

1.1 样品制备

在商业纯钛片(d 18 mm × (0.5~0.8) mm, 纯度高于 99.99%)上物理气相沉积(PVD)铝膜(铝靶纯度高于 99.99%,英国 Goodfellow 公司生产)。将所制得 Al-Ti 材料作为阳极,以大面积铝板作为阴极,含钙、磷盐为主要成分的电解质提供钙、磷元素,直流电压恒压阳极氧化,以去离子水洗涤、吹干,获得含钙、磷元素的多孔 Al₂O₃/Al-Ti 复合材料。随后将其置于高压反应釜中进行水热处理,工艺条件为:212 °C, 2.0 MPa, 8 h, 介质为磷酸的去离子水溶液(1:800)。将水热处理后的样品用去离子水反复淋洗,吹干。

1.2 测试与表征

利用扫描电镜及能谱仪(SEM+EDAX, JEOL/JSM-5600)观察 PVD 沉积铝膜形貌、阳极氧化后以及水热处理后样品的表面形貌、结晶形态和表面元素构成;用透射电镜(TEM, Philips CM20)分析水热处理后多孔复合膜的结构特征;用 X 射线衍射仪(XRD, Siemens D500)测试复合涂层体系的物相组成。

2 结果与讨论

2.1 多孔 Al₂O₃/Al-Ti 基底的形貌与成分分析

采用 PVD 法在钛基底上沉积的铝膜形貌如图 1 所示。从图可知,由于铝的局部团聚,使铝膜呈现一定的粗糙度。非平滑纯铝膜的形成是后续阳极氧化的基础,也为水热处理原位生长钙磷生物陶瓷涂层提供了更多的嵌入生长点。

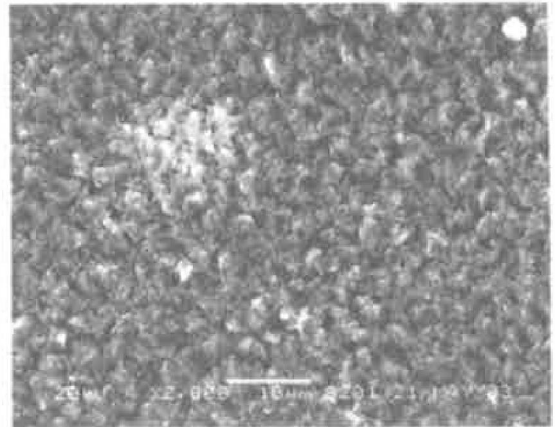


图 1 PVD 法沉积铝膜的表面形貌

Fig. 1 Micrograph of Al thin film deposited on Ti by PVD

上述 Al-Ti 基底经阳极氧化处理后,成功转变为多孔 Al₂O₃/Al-Ti 体系,图 2 所示为其 SEM 微观形貌。众所周知,铝的常规阳极氧化(通常以硫酸、草酸、磷酸或它们的混合物作为电解介质)通常形成具有密布、六棱柱状结构孔洞的多孔 Al₂O₃ 层。但从图 2 可知,本实验所得多孔 Al₂O₃ 层的针孔孔径在 10~30 nm 之间,分布较为疏散,而且粗糙表面(铝的团聚)并未随着电解的进行而变得平滑。由于阳极氧化条件(如电压、温度、时间等)与常



图 2 阳极氧化铝的表面形貌

Fig. 2 SEM microstructure of porous Al₂O₃

规阳极氧化相近似,故可推断正是特殊的电解质造成了该阳极氧化 Al_2O_3 的形貌特征。

电子能谱分析(图3)表明此多孔 Al_2O_3 膜中含有 Ca、P 元素。因为已用去离子水反复清洗经阳极氧化的样品,所以 Ca、P 元素是存在于多孔膜中而非吸附于其表面,能谱图中未检测到其它元素也证明了这一点。

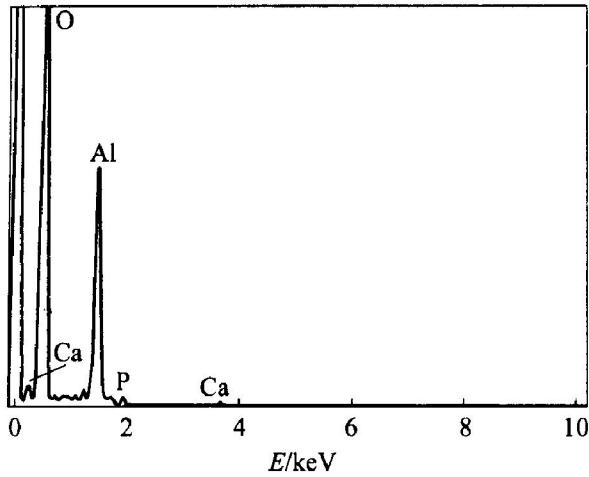


图3 阳极氧化铝 EDAX 成分分析结果

Fig. 3 Elements analyses of anodized aluminum oxide by EDAX

2.2 钙磷生物陶瓷涂层的形貌、物相分析

经过水热处理后,在含钙、磷元素的多孔 $Al_2O_3/AlTi$ 基体上成功构造了纳米网状钙磷生物陶瓷涂层,其微观形貌如图4所示。从图中可知,所得涂层由直径为7~30 nm、长度为200~650 nm并相互交连成网状的针状晶体构成。该钙磷涂层的形状和结构在一定程度上模拟人体骨骼结构特征,即人体密质骨中羟基磷灰石沿胶原纤维生长,并且胶原纤维呈纤维网状结构,羟基磷灰石也为纳米级纤维网状晶体。在进行硬组织植入修复或替换时,这种仿生涂层结构将有利于新生骨的生长嵌入,形成牢固的“骨整合”,从而提高新骨与植入体系间的结合强度,延长植入材料的有效使用寿命。图5所示为钙磷陶瓷- $Al_2O_3/Al-Ti$ 多孔体系的TEM形貌。从图中可清晰地观察到多孔 Al_2O_3 层的管状结构,且在纤维管状结构中有钙磷盐相(图中多孔层较为明亮的部分)以纳米线形式存在。X射线衍射分析结果(如图6所示),复合涂层由水合 Al_2O_3 、水合 $CaHPO_4$ 与 $CaHPO_4$ 构成;此外,还可观察到 Al_2O_3 的非晶峰(图6中左侧的矮宽峰)。可见生物陶瓷涂层是磷酸钙盐的混合物相。但从图4与图6所显示的结果来看,复合涂层的表面绝大部分为三斜磷酸钙。文献[12]表明,前述几类酸性磷酸钙能

在体内生理环境中转换为羟基磷灰石,因此,该复合磷酸钙盐涂层将具有优异的生物活性与生物相容性。而且所得材料的原位生长效应、多孔效应以及仿生结构特征将有可能提高陶瓷涂层与基体之间的结合强度等力学性能。

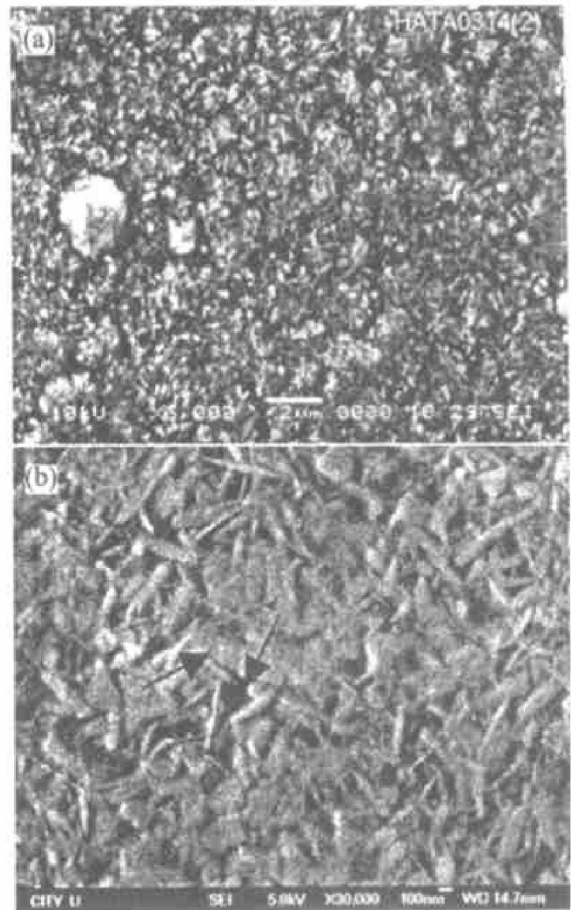


图4 钙磷生物陶瓷涂层的表面形貌

Fig. 4 Micrographs of calcium phosphate bioceramic coatings

- (a) —Lower magnification;
- (b) —Higher magnification



图5 含钙磷陶瓷(白色线状物)多孔 Al_2O_3 层的TEM形貌

Fig. 5 TEM microstructure of porous Al_2O_3 containing calcium phosphate bioceramic(white nanowires)

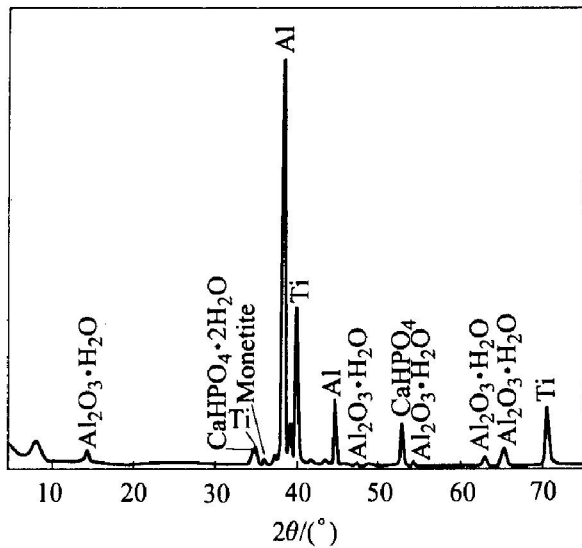


图 6 钙磷生物陶瓷复合涂层的 XRD 谱

Fig. 6 XRD pattern of calcium phosphate bioceramic coating

2.3 钙磷生物陶瓷/Al₂O₃ 复合涂层的原位生长过程分析

2.3.1 影响钙磷元素进入 Al₂O₃ 层的主要因素

文献[13]表明,在进行电解处理时,强电场中的带电粒子(如离子、荷电胶粒等)将按电场的作用力作相应运动,即负电粒子向高电位处迁移,而荷正电的粒子则朝低电位方向运动;当电场强度不高时,荷电粒子则受浓度梯度等其它势场的影响更大,甚至出现逆电场方向的迁移运动。

本研究中,在阳极氧化的初始阶段,AlTi 基体的铝膜表面将迅速形成致密的 Al₂O₃ 层。在导电能力低的 Al₂O₃ 层完全形成之前,电解质溶液电压降占整个槽压的较大部分,加之极间距较小(< 5 cm),所以电解质中的带电离子或带电基团将在强电场中发生定向移动,如 Ca²⁺ 向阴极迁移,而含磷的负电基团则会在阳极基片附近富集,后者进入阳极表面双电层并在发生某些相应的化学与电化学反应后,磷元素以杂质的形式嵌入 Al₂O₃ 晶格形成缺陷。此阶段仅有极少量的钙元素混入 Al₂O₃ 层。

当形成致密 Al₂O₃ 层后,阳极氧化进入多孔 Al₂O₃ 层的生长阶段,电解体系的电阻变得很大,电流密度随之降低,阳极附近双电层内的化学与电化学反应趋于平缓。一方面,含磷的负电基团继续在阳极表面富集、反应并进入 Al₂O₃ 多孔层,但数量较致密 Al₂O₃ 层形成阶段要少;另一方面,由于电解质中的电场强度非常低(此时电解液的阻值相对于近乎绝缘的 Al₂O₃ 层阻值可忽略不计),故浓度梯度将成为高浓度离子(如实验体系中的 Ca²⁺)

运动的主要推动力。因此,该阶段将有大量的 Ca²⁺ 在浓度差的作用下进入阳极双电层,且进入不断生长变厚的多孔 Al₂O₃ 层中。

最终在电势差、浓度差以及相关双电层反应的共同作用下,钙、磷元素进入 Al₂O₃/AlTi 体系中且呈梯度分布(如图 7 所示):从致密 Al₂O₃ 层到多孔 Al₂O₃ 层,磷含量降低,钙含量增加。由于致密 Al₂O₃ 层形成过程很短,阳极氧化的绝大部分时间为多孔 Al₂O₃ 层的生长,所以氧化铝中钙含量应比磷含量高。该分析结果很好地与能谱(EDAX)元素分析结果(见表 1)相吻合。

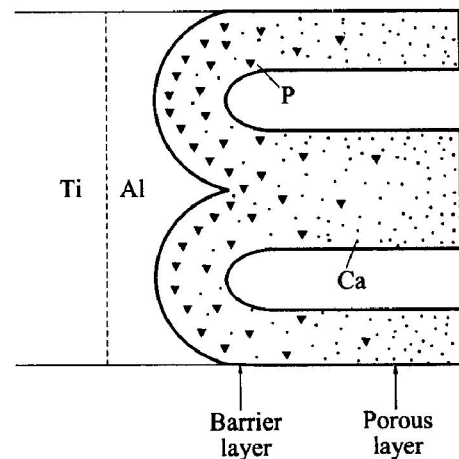
图 7 Al₂O₃ 中钙、磷元素分布示意图

Fig. 7 Schematic diagram of Ca and P distribution in anodic aluminum oxide

表 1 Al₂O₃ 膜层中各元素的含量

Table 1 Ingredient of anodized aluminum oxide(mole fraction, %)

O	Al	Ca	P
65.74	30.39	3.43	0.44

2.3.2 涂层的水热生长分析

经阳极氧化的样品在 212 °C, 2.0 MPa 的高温高压蒸汽中进行处理,主要有以下 3 方面的变化。

1) Al₂O₃ 层中的钙、磷元素由于热运动,向多孔 Al₂O₃ 层富集并伴随有与氧等其它元素或基团间的反应,生成少量磷酸钙盐晶种。

2) 随着水热处理时间的延长,磷酸钙盐从 AAO 膜孔中沿管壁向外生长,最终覆盖在 AAO 膜表面,形成生物活性优异的纳米生物陶瓷涂层。

3) 高温状态使水热处理料液中 H₃PO₄ 的第二、三级离解变得容易,可为富余的钙离子提供充足的磷源(HPO₄²⁻、PO₄³⁻)以生成磷酸钙盐陶瓷相。

由于阳极氧化铝具有薄致密层与厚多孔层的独

特结构,使其所含的钙、磷元素在高温高压条件下可完全参与磷酸盐的成核生长反应,避免致密 Al_2O_3 层中残留钙、磷杂质元素而导致的氧化铝层与基底间结合强度下降。因此,采用先阳极氧化再水热处理的复合制备技术,可完全将含钙、磷元素的阳极化多孔 Al_2O_3 充分转变为钙磷陶瓷/多孔 Al_2O_3 复合涂层,即使复合涂层原位生长于AFTi基体上。

3 结论

在钛片上PVD法预沉积纯铝膜,通过阳极氧化与水热处理复合制备技术在AFTi基体上成功制得了纳米网状磷酸钙盐/多孔 Al_2O_3 生物复合涂层材料。在阳极氧化阶段,钙、磷元素分别在电位差和浓度差的作用下进入阳极氧化铝层并呈梯度分布;经水热处理,于AFTi基体上原位形成具有纳米尺寸的网状钙磷生物陶瓷/多孔 Al_2O_3 复合涂层。

REFERENCES

- [1] 陆峰. 人体植入金属腐蚀与防护研究的进展[J]. 材料保护, 1995, 28(6): 21-22.
LU Feng. Research progress on corrosion and protection of metals for body implant [J]. Materials Protection, 1995, 28(6): 21-22.
- [2] YANG C Y, WANG B C, WU J D, et al. The influences of plasma spraying parameters on the characteristics of hydroxyapatite coating: a quantitative study [J]. J Mater Sci, 1995, 30(6): 249-257.
- [3] Dean D M, Liua M, Troczynskia T, et al. Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development [J]. Biomaterials, 2001, 22(13): 1721-1730.
- [4] Arita H, Castano V M. Synthesis and processing of hydroxyapatite ceramic tapes with controlled porosity [J]. J Mater Sci Lett, 1995, 14(6): 19-23.
- [5] Zhu P X, Masuda Y, Koumoto K. A novel approach to fabricate hydroxyapatite coating on titanium substrate in an aqueous solution [J]. J Ceram Soc Japan, 2001, 109(8): 676-680.
- [6] 张春艳, 高家诚, 李龙川, 等. 钛合金表面化学沉积钙-磷生物陶瓷[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(S2): 117-121.
ZHANG Chun-yan, GAO Jia-cheng, LI Long-chuan, et al. Calcium phosphate bioceramics coating deposited on Ti6Al4V by wet chemical reaction [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(S2): 117-121.
- [7] HE Li-ping, LIU Hai-rong, CHEN Da-chuan, et al. Fabrication of HAP/Ni biomedical coatings using an electrocodeposition technique [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 160(2-3): 109-113.
- [8] Stoch A, Brozek A, Kmita G, et al. Electrophoretic coating of hydroxyapatite on titanium implants [J]. J Mol Struct, 2001, 596: 191-200.
- [9] Shirkhazadeh M. Direct formation of nanophase hydroxyapatite on cathodically polarized electrodes [J]. J Mater Sci: Mater in Med, 1998, 9(2): 67-72.
- [10] 俞耀庭, 张兴栋. 生物医用材料 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2000. 116-137.
YU Yao-ting, ZHANG Xing-dong. Bio-medical Materials [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000. 116-137.
- [11] SHI Dong-lu, JIANG Geng-wei. Synthesis of hydroxyapatite films on porous Al_2O_3 substrate for hard tissue prosthetics [J]. Mater Sci Eng C, 1998, 6: 175-182.
- [12] Prado M H, Silva D, Lima J H C, et al. Transformation of monetite to hydroxyapatite in bioactive coatings on titanium [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 137(2-3): 270-276.
- [13] 高云震, 任继嘉, 宁福元. 铝合金表面处理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991.
GAO Yun-zhen, REN Ji-jia, NING Fu-yuan. Surface Treatment for Al Alloys [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991.

(编辑 黄劲松)