

钛基材上电化学沉积羟基磷灰石*

王月勤, 陶 杰

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016)

摘 要: 通过电沉积法在经过阳极氧化的钛基材表面沉积磷酸钙盐涂层, 再经碱热处理使磷酸钙涂层转变为羟基磷灰石涂层。扫描电镜(SEM)观察了阳极氧化后生成的TiO₂纳米管的微观结构, 以及生成的羟基磷灰石的形貌。X射线衍射仪(XRD)分析了涂层的相组成, 同时测定了涂层与基体的结合强度。试验结果表明: 电沉积涂层CaHPO₄·2H₂O经碱处理后转变为羟基磷灰石; 电沉积添加双氧水与钛基材经过阳极氧化后使得涂层与基体结合强度有所提高。模拟体液浸泡试验表明涂层具有良好的生物活性。

关键词: 电沉积; 羟基磷灰石; 钛

中图分类号: TQ174.1

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)06-0047-04

Hydroxyapatite Coatings Deposited Electrochemically on Titanium Substrate

WANG Yue-qin, TAO Jie

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016 China)

Abstract: The calcium phosphate coatings, electrodeposited on the anodized surface of Ti, were converted to hydroxyapatite coatings in alkaline solution in this work. The morphologies of titanium oxide nanotubes and hydroxyapatite were observed by means of scanning electron microscope(SEM). In addition, the phase structure and compositions of the HA coatings were determined by X-ray diffractometer(XRD). Meanwhile the bonding strength of the interface between the HA coatings and the substrate was detected. The results demonstrated that the electrochemically deposited coatings were dicalcium phosphate dihydrate (CaHPO₄·2H₂O, DCPD), and then were transformed into hydroxyapatite after treatment with alkaline solution. The bonding strength of the interface between HA coatings and substrate was improved when the substrate was treated by anodic oxidation or H₂O₂ was used during the electrodeposition. The coatings showed a good bioactivity in a simulated body fluid.

Key words: electrodeposition; hydroxyapatite; titanium

0 引 言

羟基磷灰石(简记HAP或HA)具有良好的生物相容性和生物活性^[1,2], 能诱导骨组织在其表面生长, 并与骨组织形成良好的化学键合, 被认为是最有前途的陶瓷人工齿和人工骨置换材料。然而, 纯HA陶瓷的机械性能比较差, 作为人工种植体其使用可靠性较差。钛及钛合金比其它金属材料具有更好的机械和生物相容性以及高度耐腐蚀性, 因而在牙科及外科矫形种植领域中广泛应用^[3]。为此人们把羟基磷灰石陶瓷材料涂覆在金属基体上, 得到

既具有基底金属的强度和韧性, 又具有羟基磷灰石生物陶瓷的优良生物活性和生物相容性^[4]。目前此种材料已被用于制备临床应用的人工关节, 较其它硬组织替代材料具有更大的优越性^[5]。

制备羟基磷灰石涂层的方法有十几种, 比较成熟的有等离子喷涂、离子束辅助沉积、电沉积等。其中等离子喷涂、高速氧焰操作温度高, 可诱发涂层HA分解, 在涂层中产生杂质和非晶HA, 反而降低了涂层的生物活性, 同时冷却时基体与涂层界面会有很高的残余热应力, 不利于复合材料的稳定, 结合强度的波动范围很大, 且它们都是线性工艺, 应用于多孔或形状复杂的基体上时, 无法获得均匀一致的生物活性涂层。阴极电沉积法具有简单易行、适于各种形状的基质的特点, 因此受到人们的

收稿日期: 2006-06-19; 修回日期: 2006-09-28

基金项目: *江苏省自然科学基金(BK2004129)

作者简介: 王月勤(1981-), 女(汉), 河北保定, 硕士生。

关注^[6-9]。

在钛基材上电沉积羟基磷灰石涂层有过报道,文中为了提高结合强度,在电沉积前,采用阳极氧化法在钛基材上获得了二氧化钛纳米管,随后在电沉积过程中加入双氧水,在纳米管上沉积羟基磷灰石涂层。

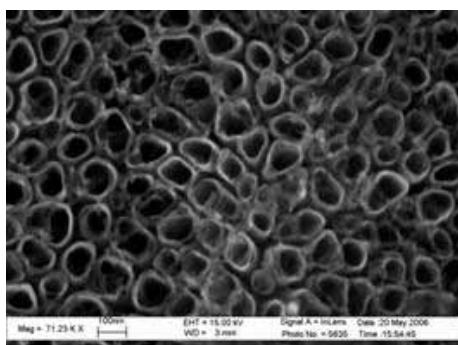
1 试验过程

1.1 试样前处理

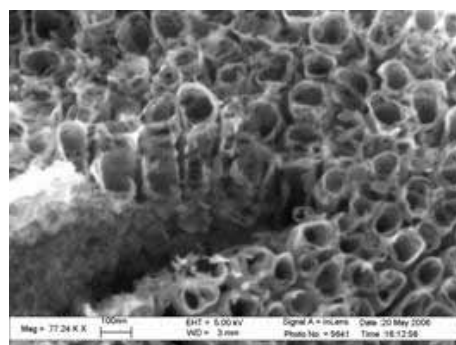
将TA1 钛板经过砂纸打磨,丙酮超声波清洗除油,随后用体积比为 1:1 的 50 %Vol HF 和 50 %Vol HNO₃ 的混合溶液进行化学抛光。

1.2 阳极氧化

0.5 mol/L 的 H₃PO₄ 与 0.138 mol/L NaF 作为电解液,调节电压 20 V 恒压阳极氧化 28 min。随后 500 °C 热处理。



(a) 平面图



(b) 侧面图

图 1 阳极氧化后的 TA1 的形貌图

Fig.1 Morphology of TA1 by anodic oxidation (a) Planar morphology (b) Side morphology

2.2 碱液处理前后的 XRD 图谱分析

如图 2 所示,碱液处理前涂层的主要成分是 CaHPO₄ · 2H₂O。将电沉积得到的磷酸钙盐涂层置于碱液中浸泡后,电沉积前驱体磷酸钙盐转变成均匀单一的羟基磷灰石涂层。

2.3 双氧水含量对涂层形貌的影响

图 3 电沉积电压 3 V、时间 120 min pH=4.5、不同双氧水含量制备的涂层 SEM 照片。图 3 (a) 电沉积时加入 5 ml 双氧水制备的涂层的 SEM 照片。涂层表面为棒状结构,而且相互交叠。棒状 HA 这种组织植入后,表面会产生降解,促进入骨的长入,另外电沉积时加入双氧水制备的涂层,

1.3 电化学沉积

Ca(NO₃)₂ · 4H₂O 为 0.042 mol/L, (NH₄)₂HPO₄ 为 0.025 mol/L, NaNO₃ 为 0.1 mol/L 作为电解液,用氨水和稀硝酸调节 pH,阴极电沉积。随后 1 mol/L 的 NaOH 溶液中 80 °C 碱热处理 2 h。

1.4 涂层表征

LEO-1530VP 场发射扫描电子显微镜和 BRUKER D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD, CuKα) 分别对其进行表面形貌和成分分析。用 CMI5105 型微机控制电子万能试验机测试涂层与基体的界面结合强度。模拟体液浸泡试验表征涂层的生物活性。

2 结果与分析

2.1 阳极氧化后的表面形貌

由图 1 可见,阳极氧化后钛基材表面形成纳米管。

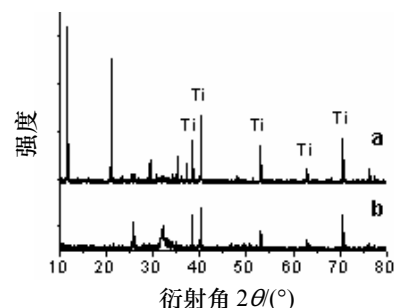
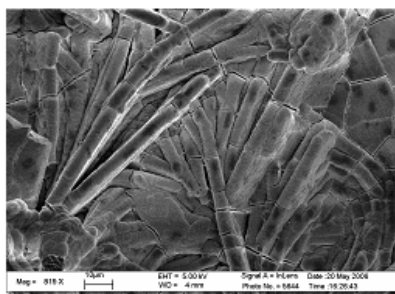


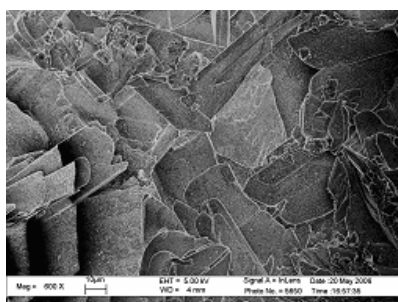
图 2 电沉积碱热处理前后涂层的 XRD 图谱 (a) 碱热处理前 (b) 碱热处理后

Fig.2 X-ray diffraction patterns of the coatings (a) before treatment with alkaline solution (b) after treatment with alkaline solution

经过电化学工作站进行性能测试,发现与不加入双氧水制备的涂层相比,耐腐蚀性增强。当双氧水含量增加时,制备的涂层表面为层片状,这种结构不利于骨组织长入。



(a) 5 ml 双氧水



(b) 7.5 ml 双氧水

图3 电沉积电压3 V、pH=4.5、不同双氧水含量制备的涂层 SEM 照片

Fig.3 Morphologies of coatings by electrochemical deposition under conditions of 3 V, pH=4.5 and different concentration of H_2O_2 (a) 5ml H_2O_2 (b) 7.5ml H_2O_2

2.4 涂层沉积量与沉积电压关系

当沉积时间一定时,涂层的质量随沉积电压的增大而增大;但是沉积电压过高时,水的电解过程也会加剧,将导致 H_2 的大量析出,形成的羟基磷灰石沉淀可能扩散到溶液本体或沉积到容器底部,没有在电极表面沉积。当沉积电压一定时,涂层质量随电沉积时加入双氧水的含量的增大而增大,可能是不添加双氧水时,产生的氢气阻碍涂层的沉积,加入双氧水后抑制氢气产生,使得涂层能在钛基材上沉积。

2.5 涂层与钛基材的结合强度

测得在3 V, 120 min的条件下,未阳极氧化的钛基材与涂层的平均结合强度 σ_b 为3.29 MPa。而同样条件下阳极氧化后的钛基材与涂层的平均结

合强度 σ_b 为4.92 MPa。可见,对钛基材进行阳极氧化预处理,有助于提高涂层与基体的结合强度。

这可能是由于阳极氧化后,钛表面形成了 TiO_2 纳米多孔结构,这种结构使表面粗糙度增加,有利于涂层的沉积,涂层在孔(管)周围或孔(管)内形核,生长进入纳米孔中,涂层与基材形成机械镶嵌结构。

电沉积初期,溶液中的磷酸根离子均匀分布在电解液中,在钛基材表面的孔洞中也可能存在,这样与钙离子结合形成的磷酸盐晶核就可能存在于二氧化钛多孔(管)层中,与钛表面的晶核生长连接在一起,这既增加了钛基材同涂层的接触表面积,又与涂层形成紧密结合,从而起到提高涂层结合强度的作用。

热处理后涂层的结合强度高于处理前涂层的剪切强度,剪切强度的提高说明涂层与基体的结合强度提高以及涂层内部残余应力的减小,这有利于防止涂层的脱落,提高涂层的使用寿命。电沉积中不加双氧水获得涂层,热处理后平均结合强度 σ_b 为7.44 MPa。当加入双氧水后,平均结合强度 σ_b 为9.72 MPa。

2.6 涂层的生物活性

从图4可以看出,浸泡7天的试样表面已有些白色颗粒的沉积。这表明羟基磷灰石涂层具有生物活性。红外分析得出涂层为碳酸磷灰石,与人骨类似。

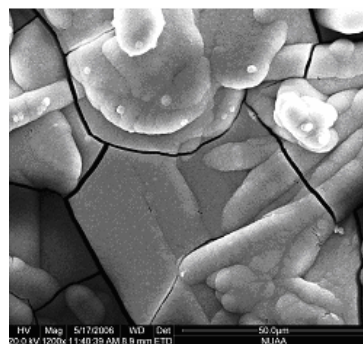


图4 HA涂层 SBF 浸泡7天后的 SEM 照片

Fig.4 SEM surface morphology of the hydroxyapatite coatings soaked in SBF after 7 days

3 结 论

(1) 钛基材经过阳极氧化预处理,获得纳米管结构,以及电沉积时加入双氧水有助于提高涂层与基体的结合强度。

