

纳米晶状磷酸钙盐/ Al_2O_3 -Ti 生物复合材料的制备与结构表征

何莉萍^{1,3} 吴振军² 陈宗璋^{*2} 米耀荣³

(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)

(³ 香港城市大学制造工程及工程管理系统, 香港)

关键词: 阳极氧化 水热处理 磷酸钙/ Al_2O_3 -Ti 纳米 生物复合材料 硬组织
替换材料
分类号: O614.3+1 O614.41+1 O614.23+1 TQ174.1

0 引言

众所周知, 钛及其合金具有优良的机械力学性能, 但其生物活性不足。因此, 在金属基体上涂敷一层生物活性涂层, 结合金属与生物活性材料的各自优势, 已成为世界各国学者研究最为活跃的生物复合材料体系之一。该体系可用于临床医学, 作为人体硬组织等的修复替换材料。

目前, 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: 等离子沉积法^[1]、离子束溅射法^[2]、激光熔覆法^[3]、溶胶-凝胶法^[4]、电化学沉积与水热处理合成法^[5]、电泳沉积^[6]、电结晶^[7]等多种方法。但现有涂层材料尚存在一些问题: (1) 由于替换材料的高硬度而导致其周围硬组织坏死^[8]; (2) 由于疲劳磨损或热膨胀不匹配引起涂层脱落^[9]; (3) 由于异质相导致生物活性降解^[10]。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。

考虑到 Al_2O_3 具有优异的抗磨损、耐腐蚀等性能, 以及较好的生物相容性, 常作为临床选用的人造硬组织承载材料^[11], 故在本研究工作中, 我们首次采用阳极氧化与水热处理复合工艺研制酸式磷酸钙/ Al_2O_3 -Ti 生物复合材料体系。该体系不同于由日本 Ishizawa 等研制的 HAp/ TiO_2 -Ti 复合体系^[12]。主要体现在两方面: 其一, 阳极氧化前采用物理气相沉积

(PVD)方法预沉积一层 Al 薄膜; 其二, 酸式磷酸钙/ Al_2O_3 -Ti 体系中中间过渡层 Al_2O_3 为多孔结构 (TiO_2 为致密中间层), 酸式磷酸钙相为纳米级晶体, 并沿 Al_2O_3 的孔壁生长且覆盖 Al_2O_3 层表面, 而多孔结构可诱导周围骨组织生成, 使得替换材料与周围骨组织、复合涂层与基体形成牢固的键结合, 从而提高生物活性和涂层强度。因此, 本文着重介绍了研制酸式磷酸钙/ Al_2O_3 -Ti 体系的制备方法, 并对所研制材料的组成和结构进行了初步分析。

1 实验部分

1.1 原材料及工艺过程

采用 PVD 方法, 以英国 Goodfellow 公司生产的铝 ($\text{Al} > 99.99\%$) 为靶材在金属 Ti ($\Phi=18\text{ mm}$, $0.5\sim 0.8\text{ mm}$ 厚, $\text{Ti} > 99.99\%$) 基上沉积一层 Al 膜。再将沉积了 Al 膜的 Ti 基体材料 (Al-Ti) 作为阳极, Al 为阴极, 以 Fluke (德) 生物化学公司生产的醋酸钙 (CA , $\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4$) 和 β -GP ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NaO}_6\text{P}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 为原料, 按一定浓度配制成含 Ca、P 元素的电解质, 在 $20\sim 70\text{ V}$ 直流下阳极氧化, 从而在 Al-Ti 上形成含钙、磷元素的阳极氧化 Al_2O_3 膜 (AAO 膜)。阳极氧化后的阳极材料于 $212\text{ }^\circ\text{C}$, 2.0 MPa 条件下水热处理 8 h , 水热处理介质为去离子水, 获得所设计的纳米酸式磷酸钙/纤维管状多孔 Al_2O_3 -Ti 生物复合材料。合成

收稿日期: 2003-07-20。收修改稿日期: 2003-10-28。

香港 DAG 资助项目 (No. 7100222)。

* 通讯联系人。E-mail: elisahe68@yahoo.com

第一作者: 何莉萍, 女, 36 岁, 教授, 博士; 研究方向: 复合材料、应用电化学。

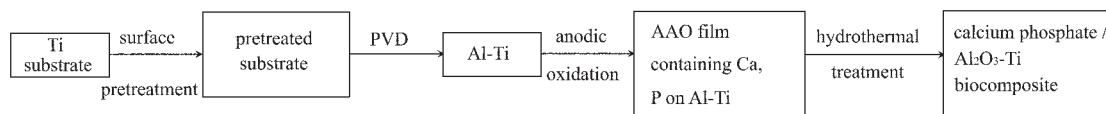


图 1 合成方法及工艺流程图

Fig.1 Flow chart for fabricating nanometer calcium phosphate/ Al_2O_3 composite coating on titanium

方法及工艺流程如图 1 所示。

1.2 测试分析

采用表面轮廓曲线仪(Talyor-Hobson)测定预沉积的 Al 膜厚度。采用 X-射线衍射分析仪(XRD, Siemens D500)、扫描电子显微镜及能谱仪(SEM+EDAX, JEOL/JSM-5600)以及透射电镜(TEM, Philips CM20)深入分析、研究各阶段样品的组成和微观结构特征。能谱分析(EDAX)不同电压下阳极氧化膜的 Al/O 值。其中 XRD 测试条件为: $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 30 mA, 扫描速度为 $0.05^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ 。TEM 分析在 200 keV 条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 PVD 沉积

在 Ti 基上采用物理气相沉积(PVD)法沉积的 Al 膜厚度经测定为 $2.54 \mu\text{m}$, 其显微形貌如图 2 所示。从图 2 可知, Al 膜中发生了较为明显的团聚现象, Al 膜表面为非光滑表面, 这是由于沉积膜厚度较大所致。这并不影响以后磷酸钙相/ Al_2O_3 复合涂层的形成。因为电化学处理时, 阳极表面需要有一定的粗糙度。相应的 EDAX 结果(图 3)清楚表明所沉积的 Al 膜为纯铝相, 不存在其它任何杂质相。

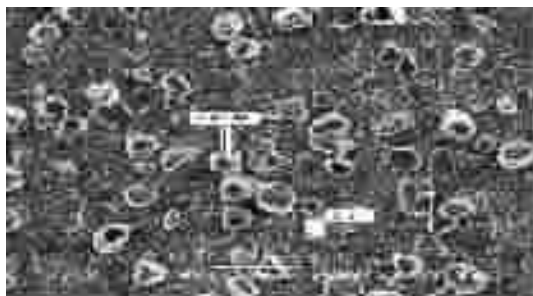


图 2 PVD 法沉积的 Al 膜的 SEM 图

Fig.2 SEM micrograph of Al thin film deposited by PVD

2.2 阳极氧化

图 4 是 Al-Ti 基体在 60 V 直流电压下阳极氧化所得产物的扫描电镜分析图。由图 4 可知, Al 膜经阳极氧化形成阳极氧化铝(AAO)膜, 并完全覆盖

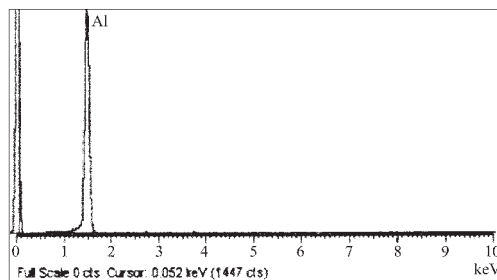


图 3 PVD 法沉积的 Al 膜的 EDAX 成分分析

Fig.3 EDAX result of Al thin film deposited on titanium

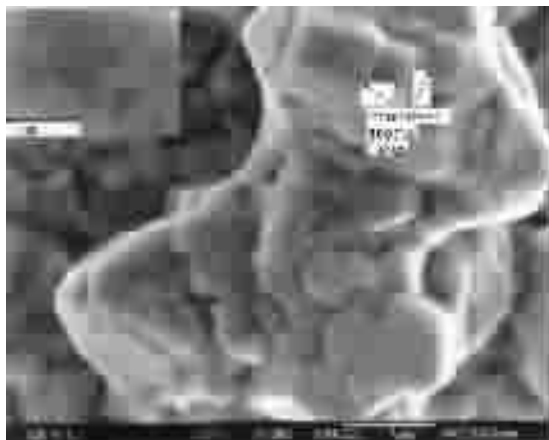


图 4 AAO 膜的表面形貌

Fig.4 Morphological micrograph of AAO film ($E=60 \text{ V}$)

于钛基上。AAO 膜为多孔膜, 孔的大小介于 10~50 nm 之间。与铝的常规直流阳极氧化(以硫酸、草酸、磷酸等酸类物质作为电解质)不同, 本研究中所获得的氧化膜其表面孔洞呈疏散排布, 孔隙率相对不高, 这可能与较为粗糙的起始阳极氧化表面和所采用的特殊电解介质有关。相应的 EDAX 结果表明, AAO 膜中含 Ca、P 元素(图 5, 原子百分含量分别为 0.24% 和 0.20%)。即在 AAO 膜形成过程中, Ca、P 元素同时沉积于 AAO 膜中。与采用先阳极氧化, 再用含 Ca、P 元素的溶液浸渍法相比, 将使磷酸钙相生物活性涂层具有原位生长效应, 可望提高生物活性涂层与基体材料的结合强度。

此外, Al 膜的阳极氧化程度与阳极氧化电压密

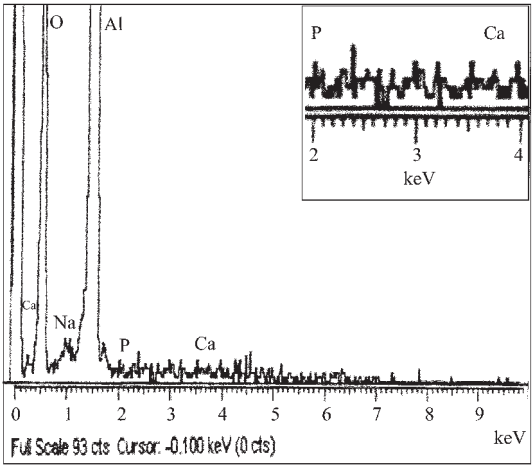


图 5 AAO 膜的 EDAX 成分分析
Fig.5 EDAX result of AAO film ($E=60\text{ V}$)

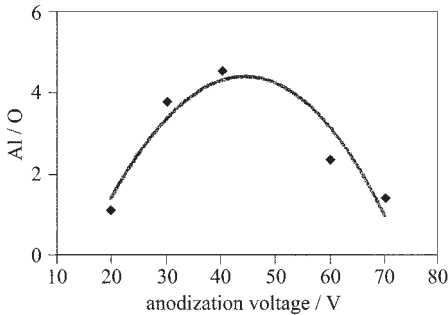


图 6 AAO 膜的氧化程度与阳极氧化电压的关系
Fig.6 Effect of anodization voltage on anodization degree of anodic aluminum oxide(AAO) film

切相关,二者关系如图 6 所示。结果指出,为获得较高氧化程度的 AAO 膜,阳极氧化电压应控制在 30~60 V 之间。这一结果与 Ishizawa 等的研究结论一致^[9]。

2.3 热处理后

热处理之后所得产品即为我们所设计的磷酸钙相/ Al_2O_3 -Ti 体系。将 60 V 直流电压阳极氧化条件下所得的 AAO 膜在 $212\text{ }^\circ\text{C}$, 2.0 MPa 下经 8 h 热处理后采用 XRD、SEM+EDAX 和 TEM 分别进行组成和微观结构分析。XRD 结果(图 7)表明:所获得的陶瓷涂层由酸式磷酸钙、三斜磷酸钙(Monellite)两种磷酸盐晶相构成,从峰强度判断,混合相以后者为主。在人体生理环境中,它们能够诱导沉积骨状磷灰石(Bonelike Apatite)^[13],所以实验中制备的陶瓷涂层具有较好的生物活性。SEM(图 8)和 TEM(图 9)结果显示,所获得的酸式磷酸钙/ Al_2O_3 -Ti 体系中,AAO 膜为多孔纳米管状结构,在其表面均匀覆盖一层

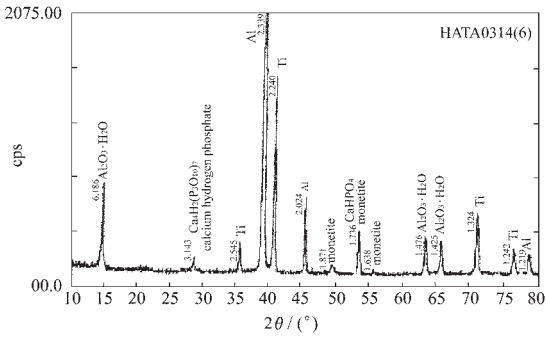


图 7 热处理后最终获得的生物材料的 XRD 图
Fig.7 XRD result of the finally obtained biomaterial at 60 V

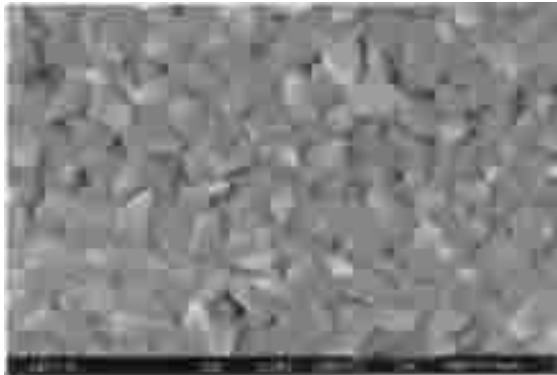


图 8 热处理后最终获得生物涂层材料的微观形貌
Fig. 8 Morphological micrographs of the finally fabricated biomaterial ($E=60\text{ V}$)



图 9 热处理后最终获得的生物材料的 TEM 图
Fig.9 TEM result of the finally fabricated biomaterial ($E=60\text{ V}$)

片状结构的磷酸钙盐晶体,该类晶体长约为 150~250 nm,宽约为 100 nm。所构造酸式磷酸钙/ Al_2O_3 -Ti 生物复合材料体系表面的钙磷生物陶瓷涂层以纳米形式覆盖,将提高此类复合材料的生物活性。由于 AAO 膜层具有多孔管状结构,AAO 膜底部的 Ca、P 经热处理能够完全结晶析出,可克服 HAp/ TiO_2 -Ti 体系中 TiO_2 底部残留较多未结晶 Ca、P 成分而导致

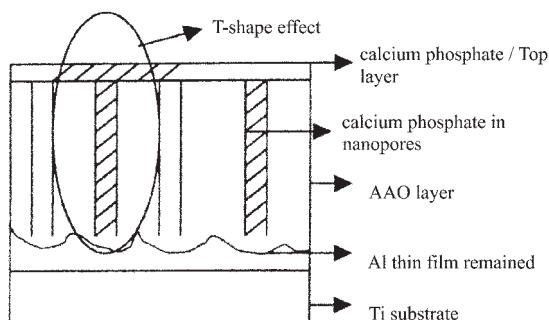


图 10 所研制生物材料的“T形效应”示意图

Fig.10 Schematic diagram of T-shape effect

复合材料体系中涂层与基体结合强度不高的缺点。

因此,所得酸式磷酸钙涂层表面结构疏松,其底部又嵌入 AAO 膜的多孔纳米管状结构内,即酸式磷酸钙涂层分布于如图 10 阴影部分所示的区域,呈“T”字形,我们称之为“T 形效应”,又称“钉子效应”。这将诱导复合生物材料(硬组织替换材料)与周围骨组织的良好结合,提高替换材料与周围组织的结合强度。

3 结 论

本工作首次采用阳极氧化及水热处理复合技术,成功研制出了纳米晶状酸式磷酸钙/纤维管状 Al_2O_3 -Ti 生物复合材料体系。所得酸式磷酸钙/ Al_2O_3 -Ti 体系具有以下几大特点:(1) 磷酸钙盐涂层具有纳米效应;(2) 阳极氧化 Al_2O_3 层的多孔效应;(3) 钙磷生物陶瓷涂层的原位生长效应;(4) 酸式磷酸钙/ Al_2O_3 复合涂层所形成的 T 形效应。

鉴于此,所研制的酸式磷酸钙/ Al_2O_3 -Ti 体系可望具有良好的生物活性和机械力学性能。该体系的

相关生物活性和机械力学性能将在近期内报道。总之,该生物复合材料的成功研制可望扩大临床医学用硬组织替换材料体系,为广大骨损伤患者带来福音。

参 考 文 献

- [1] Hayashi K., Noda I., Uenoyama K. et al *J. Biomed. Mater. Res.*, **1990**,**24**,1 111.
- [2] Ektessabi A. M., Nucl. Instrum. *Methods Phys. Res. B*, **1995**,**99**,610.
- [3] Wang C. K., Lin J. H. C., Ju C. P. et al *Biomaterials*, **1997**,**18**(20),1 331.
- [4] Morita S., Sei T., Tsuchiya S. *Phosphorous Res. Bull.*, **1995**,**5**, 31.
- [5] Ishizawa H., Fujino M., Ogino M. *J. Biomed. Mater. Res.*, **1995**,**29**,1 459.
- [6] Zhitomirsky I., Galor L. *J. Mater. Sci.: Mat. in Med.*, **1997**,**8**, 213.
- [7] Vijayaraghavan T. V., Bensalem A. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1994**,**13**,1 782.
- [8] Rashmir-Raven A. M., Richardson D. C., Aberman H. M. et al *J. Appl. Biomater.*, **1995**,**6**,237.
- [9] Maruno S., Ban S., Wang Y. F. et al *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **1992**,**100**,362.
- [10] Cheang P., Khor K. A. *Biomaterials*, **1996**,**17**,537.
- [11] Susmita B., Jens D., Howard L. et al *J. Mater. Sci.: Mat. in Med.*, **2002**,**13**(1),23.
- [12] Hitoshi Ishizawa, Makoto Ogino *J. Biomed. Mater. Res.*, **1995**,**29**,65.
- [13] KIM Hyun-Min *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2001**,**109**(4),S49.

Preparation and Characterization of Nanocrystalline Calcium Phosphate/ Al_2O_3 -Ti Biocomposite

HE Li-Ping^{1,3} WU Zhen-Jun² CHEN Zong-Zhang^{*,2} MAI Yiu-Wing³

(¹College of Mechanical and Automotive Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

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

(³Department of Manufacturing Engineering and Engineering Management,
City University of Hong Kong, Tat Chee Avenue, Hong Kong)

This work aims at developing a new and reliable biomaterial for implant application by fabricating calcium phosphate/ Al_2O_3 biocomposite coating on medical titanium using a hybrid technique of anodic oxidation and hydrothermal treatment. The pre- and post-anodized samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive analysis of X-ray (EDAX), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray diffraction (XRD) techniques. The results indicated that porous anodic alumina film containing Ca and P was obtained on the as-prepared Al-Ti substrate through anodization, and the subsequent hydrothermal treatment led to the formation of calcium phosphate crystals. SEM and TEM results showed that calcium phosphate crystals were in nanometer, *in-situ* embedded in the walls of the cylindrical structure of anodic alumina, and finally formed a thin and porous top layer on the anodic alumina layer. The nanometer effect of calcium phosphate top layer, the porous and cylindrical microstructure of calcium phosphate/ Al_2O_3 -Ti, and the *in-situ* growth effect are expect to possess a very good combination of bioactivity and mechanical integrity.

Keywords: anodic oxidation hydrothermal treatment calcium phosphate/ Al_2O_3 -Ti nanometer
biocomposite hard tissue implant