

医用多孔 NiTi 合金表面溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 涂层

张静娴^{1,2} 张新平^{*,1} 孙学通¹ 刘应亮²

(¹ 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

(² 暨南大学化学系, 广州 510632)

摘要: 采用溶胶-凝胶法结合浸渍提拉工艺在多孔 NiTi 合金表面制备出了结构均一的锐钛矿型 TiO₂ 涂层, 并在溶胶中添加聚乙二醇(PEG)作为造孔剂, 进而在多孔 NiTi 合金表面制备出内层致密、外层多孔的 TiO₂ 复合涂层。SEM 分析结果表明, TiO₂ 涂层均匀地覆盖了多孔 NiTi 合金基体的外表面以及孔的内表面。Hanks 溶液中的阳极极化曲线结果表明, 与未处理的多孔 NiTi 合金相比, 具有致密 TiO₂ 涂层的多孔 NiTi 合金其耐腐蚀性能有了显著提高。而多孔 TiO₂ 复合涂层进一步增大了多孔 NiTi 合金的实际表面积, 提高了材料表面的生物活性。

关键词: 多孔 NiTi 合金; 溶胶-凝胶法; TiO₂ 涂层; 多孔 TiO₂ 复合涂层

中图分类号: O614.41¹ **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2011)02-0264-05

Preparation of TiO₂ Coated Biomedical Porous NiTi Alloys by Sol-gel Method

ZHANG Jing-Xian^{1,2} ZHANG Xin-Ping^{*,1} SUN Xue-Tong¹ LIU Ying-Liang²

(*School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

(*Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China*)

Abstract: A uniform anatase TiO₂ layer was dip-coated on porous NiTi alloy via the sol-gel route, and a bilayer composite TiO₂ coating consisting of the porous outer layer and the dense layer beneath was also deposited on porous NiTi alloy by adding polyethyleneglycol(PEG) in sol as pore-forming agent. The surface morphology of the TiO₂-coated porous NiTi alloy and the cross-sectional structure of coatings show that the TiO₂ coatings cover not only the outer surface but also the inner surface of porous NiTi alloy. The corrosion behaviors of the samples in Hanks solution at 37 °C show that the dense TiO₂ coatings increase the corrosion resistance of porous NiTi alloy significantly. In contrast with dense TiO₂ coating, the porous TiO₂ composite coating can improve the surface bioactivity owing to the increased surface area.

Key words: porous NiTi alloy; sol-gel method; TiO₂ coating; porous TiO₂ composite coating

近年来,具有三维孔隙结构的多孔 NiTi 形状记忆合金由于其形状记忆效应、超弹性特性以及独特的孔结构而引起广泛的关注。与致密 NiTi 合金相比,多孔结构改变了材料的表面形态,在一定程度上可模拟天然骨形态,并且可通过调控材料的孔隙率使其力学性能与真实骨接近而提高生物力学兼容性,因而在骨替换材料方面显示出独特的优越性。作

为植入材料其多孔结构有利于人体体液营养成分的传输,并有助于骨的矿化组织和纤维组织长入而使其与周围组织结合更牢固^[1];而且通过控制烧结工艺可以获得不同孔隙率、不同孔径的多孔 NiTi 合金,能较容易地在一定范围内调整合金产生超弹性的屈服应力,从而达到与骨组织、肌肉组织等的良好匹配,满足生物力学相容性的要求。最近,本研究

收稿日期:2010-09-06。收修改稿日期:2010-11-21。

国家自然科学基金(No.50871039 和 No.50671037),华南理工大学中央高校基本科研业务基金(No.2009ZM0160)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mexzhang@scut.edu.cn, Tel: 020-22236396; 会员登记号: S060017521P。

组^[2-3]通过控制烧结工艺获得了孔隙形态及孔隙率可控的多孔 NiTi 合金,为该材料在生物医学领域的广泛应用又推进了一步。

然而作为生物体植入材料,NiTi 合金在体液腐蚀作用下释放的镍离子对生物体有潜在的生物毒性作用^[4-5]。多孔 NiTi 合金的复杂表面结构以及较大的表面积使得这一问题更加突出,因此对多孔 NiTi 合金进行表面改性处理,提高其抗腐蚀性和生物相容性是迫切需要研究和解决的问题。有研究表明,在 NiTi 形状记忆合金表面制备 TiO₂ 涂层能提高基体的抗腐蚀性,从而有效阻止金属离子的释放^[4-6];也有研究指出 TiO₂ 涂层具有良好的血液相容性^[7]。同时,作为缓冲层,TiO₂ 能有效地隔离植入体和生物机体;作为增强剂能提高涂层和界面的强度^[8]。制备 TiO₂ 涂层的方法很多,其中溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 涂层工艺简单、产品纯度高、化学组分均匀,尤其适合在形状复杂的基体上获得涂层;并且研究表明通过溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 涂层能够诱导新的骨骼长出^[9]。

与致密 NiTi 合金不同,多孔 NiTi 合金复杂的多孔结构以及表面结构的不连续性增大了表面处理的难度,目前关于多孔 NiTi 合金表面改性的相关研究还比较少见。本研究采用溶胶-凝胶法在多孔 NiTi 合金的外表面及孔的内表面获得了均匀的 TiO₂ 涂层,并通过添加适当的造孔剂在 TiO₂ 涂层表面制备出了结构可控的多孔 TiO₂ 涂层;还对材料表面涂层处理前后的耐腐蚀性能进行了测试,以及通过快速钙化溶液(FCS)浸泡实验对单一 TiO₂ 涂层与多孔 TiO₂ 复合涂层的体外生物活性进行了比较研究。

1 实验部分

1.1 试样表面处理

多孔 NiTi 合金的制备:将 Ti 粉和 Ni 粉按原子百分比 50.8:49.2 充分混合后,按一定比例加入近球形 NH₄HCO₃ 颗粒造孔剂后再进行混粉;然后将混好的粉末压制成圆柱状生坯,最后将生坯样品置入高温炉内烧结而成^[3]。

样品前处理:将多孔 NiTi 合金用电火花线切割法加工成直径 16 mm、厚度 2 mm 的圆形薄片,用标号为 360、600、800 及 1 000 的水砂纸逐级打磨和抛光后,然后用丙酮、无水乙醇和去离子水分别超声清洗 20 min,干燥后待用。

TiO₂ 溶胶的制备:以钛酸丁酯(Ti(OC₄H₉)₄)、无水

乙醇(C₂H₅OH)和去离子水为原料制备 TiO₂ 溶胶,并加入一定量的二乙醇胺 HN(CH₂CH₂OH)₂ 作为抑制剂^[10]。

TiO₂ 涂层的制备:采用提拉法制备涂层。在室温下将多孔 NiTi 合金圆片浸入 TiO₂ 溶胶中,并在超声波仪器中超声震荡 5 min,使溶胶充分进入多孔材料内,然后以 120 mm·min⁻¹ 的速度将基片缓慢提出;再放入 80 ℃烘箱干燥 20 min,之后转入箱式高温炉以 2 ℃·min⁻¹ 缓慢升温至 500 ℃,保温 30 min 后随炉冷却至室温取出。重复上述方法可获得较厚涂层。

多孔 TiO₂ 涂层的制备:在上述 TiO₂ 溶胶中加入一定量的聚乙二醇后充分搅拌。将制备有 TiO₂ 涂层的多孔 NiTi 合金圆片浸入溶胶中超声震荡 5 min 后,以 60 mm·min⁻¹ 的速度将基片缓慢提出,然后将样品放入 100 ℃烘箱中干燥 5 min 后在空气中冷却 5 min,重复上述操作数次;最后将样品置于箱式高温炉中以 2 ℃·min⁻¹ 缓慢升温至 500 ℃,保温 1 h 后随炉冷却至室温取出。

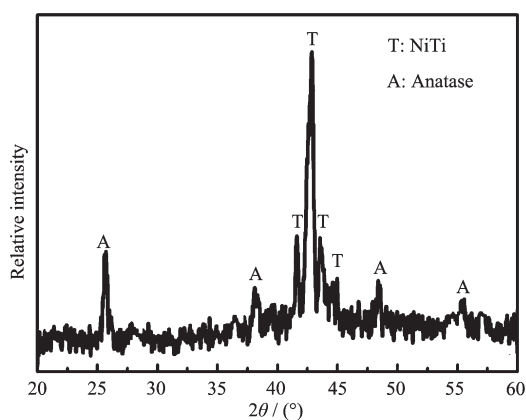
1.2 表征

采用 MSAL-XRD2 全自动 X 射线粉末衍射仪对涂层样品进行物相分析;设备工作参数为:Cu 靶 K α 射线, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$,X 射线管压 36 kV,管流 20 mA,扫描速度 4°·min⁻¹。运用 PHILIPS MODEL XL-30 扫描电子显微镜观察涂层表面及截面形貌,并协同 EDS 测试表面元素。利用电化学工作站(Ingsens 3030)测试多孔 NiTi 样品制备涂层前后在 Hanks 溶液中的动电位极化曲线;测试采用三电极体系:多孔 NiTi 样品为工作电极,Pt 电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极;测试温度(37±0.5) ℃。涂层的体外生物活性实验在快速钙化溶液(FCS)中进行;将涂有 TiO₂ 涂层的多孔 NiTi 样品在 FCS 中浸泡一定时间后取出,用 SEM 分析涂层表面沉积的晶体形貌,用傅里叶红外光谱测定表面晶体的组成。

2 结果与讨论

2.1 多孔 NiTi 合金表面 TiO₂ 涂层的 X 射线衍射(XRD)分析

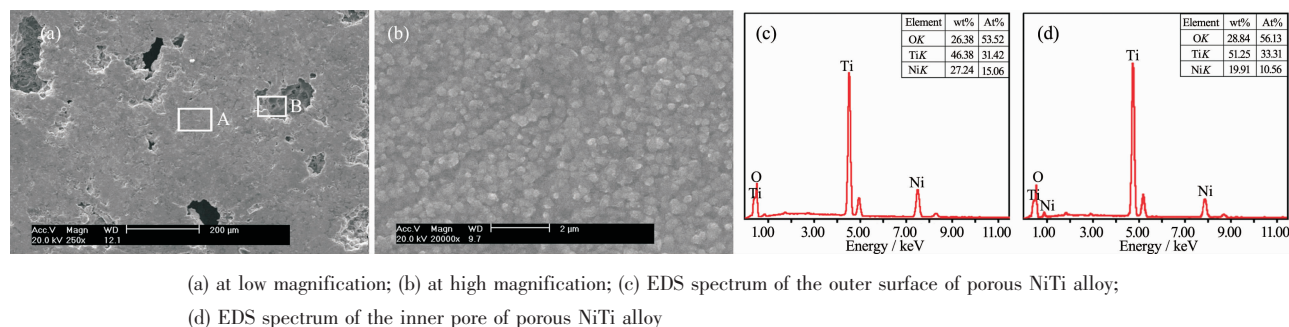
图 1 是采用溶胶-凝胶法在多孔 NiTi 合金表面制备 TiO₂ 涂层后样品经 500 ℃热处理 1 h 后的 XRD 图。由图可以看出,除了基体 NiTi 合金相以外,属于 TiO₂ 的特征峰明显可见,且为锐钛矿相 TiO₂ 晶体。

图 1 多孔 NiTi 合金表面 TiO₂ 涂层的 XRD 图Fig.1 XRD pattern of the TiO₂ coated porous NiTi alloy

2.2 扫描电镜(SEM)和能谱(EDS)分析

图 2 是多孔 NiTi 合金表面 TiO₂ 涂层形貌的扫描电镜观察照片及表面成分的能谱分析结果。由图 2(a)可见,致密的 TiO₂ 涂层均匀覆盖了多孔 NiTi 基

体材料的内外表面;图 2(b)所示为高放大倍数下多孔 NiTi 合金外表面涂层的 SEM 图,显示 TiO₂ 涂层由 200 nm 左右的均匀颗粒构成。图 2(c)和 2(d)是样品的外表面(图 2(a)中 A 区域)和内表面(图 2(a)中 B 区域)的 EDS 图;显然,涂层表面除 Ti 和 O 元素外还有微量 Ni 元素存在,说明 TiO₂ 涂层很薄,这与涂覆次数以及涂覆时溶胶的粘度有关。比较图 2(c)与 2(d)可以发现,镍元素在孔的内表面(图 2(d))的含量比外表面(图 2(c))低,说明孔内表面 TiO₂ 涂层厚度比外表面大;这是因为多孔 NiTi 合金在提拉前经过超声震荡后使更多的溶胶进入孔内,而在后续的缓慢提拉过程中这些溶胶被封锁在孔洞内。图 3 是 TiO₂ 涂层截面的扫描电镜观察图,可见 TiO₂ 涂层与基体结合良好,层与层之间未见明显界面。在多孔 NiTi 合金外表面,涂层的厚度约为 1~2 μm(图 3a),而孔的内表面涂层厚度较大,约为 4~5 μm(图 3b),这与图 2 的 EDS 分析结果一致。



(a) at low magnification; (b) at high magnification; (c) EDS spectrum of the outer surface of porous NiTi alloy;
(d) EDS spectrum of the inner pore of porous NiTi alloy

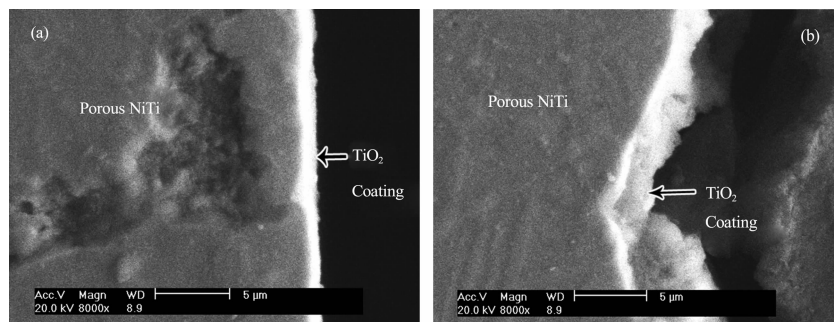
图 2 多孔 NiTi 合金表面 TiO₂ 涂层的扫描电镜观察及能谱分析(EDS)结果Fig.2 SEM images of the surface morphology of porous NiTi alloy coated with TiO₂ and EDS analysis results图 3 多孔 NiTi 合金外表面 TiO₂ 涂层(a)以及孔的内表面 TiO₂ 涂层(b)的截面图

Fig.3 Cross-sectional view of the outer surface coating (a) and the inner surface coating (b)

2.3 电化学性能测试-Tafel 曲线分析

未经表面处理和表面制备有 TiO₂ 涂层的多孔 NiTi 合金样品在 Hanks 溶液中的 Tafel 曲线如图 4 所示。由图 4 可见,表面制备 TiO₂ 涂层的多孔 NiTi 合金样品的曲线整体向低电流密度移动,这表示表

面处理后试样的腐蚀电流 i_{corr} 降低;且腐蚀电位 E_{corr} 明显升高,说明合金的耐腐蚀性能得到了提高。表面涂层处理同样降低了多孔 NiTi 合金的维钝电流密度,提高了孔蚀电位,说明涂层处理后提高了多孔 NiTi 合金的钝化和耐孔蚀能力。

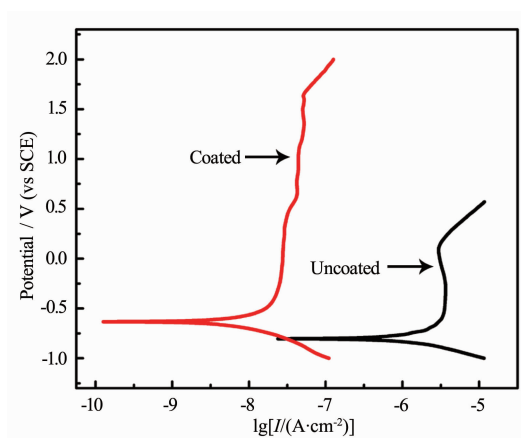


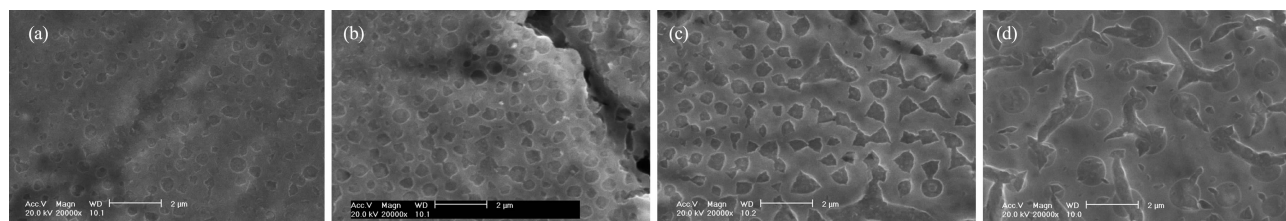
图4 TiO₂ 涂层处理前后样品在 Hank 溶液中的 Tafel 曲线图

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves for uncoated and coated porous NiTi alloy samples in Hanks solution at 37 °C

2.4 多孔 TiO₂ 涂层的扫描电镜(SEM)分析

在确定体积的 TiO₂ 溶胶中加入一定量的聚乙

二醇(PEG)后,经过浸渍提拉工艺还可得到多孔 TiO₂ 涂层。图 5 是在相同体积的溶胶中加入 0.1、0.2、0.4 g PEG2000 及 0.05 g PEG4000 后得到的多孔 TiO₂ 涂层的表面形态的扫描电镜观察照片。由图 5 (a)至 5(c)可见:添加剂 PEG 的分子量一定(如 2000)时,其添加量增大使多孔 TiO₂ 涂层的孔径和孔密度逐渐增大;当 PEG2000 添加量为 0.2 g 时,得到的涂层孔径均匀,孔径大小约为 500 nm(图 5b)。此外,多孔 TiO₂ 涂层的孔径和孔密度分布与聚乙二醇的分子量有直接的关系:当添加剂 PEG 的分子量增大,涂层的孔径也增大,并且呈现不规则形状,如图 5(d)所示。在此实验过程中,添加剂聚乙二醇是一种非离子表面活性剂^[1],在溶胶中加入聚乙二醇可阻止溶胶粒子聚结,并在随后的干燥过程中脱水凝固成型,在焙烧过程中气化除去,从而形成了多孔结构,因而起到了造孔剂的作用。由于聚乙二醇在溶液中以非离子状态存在,因此其添加量越大或者添加剂的分子量越大,形成的孔径就越大,孔密度也越大。



(a) 0.1 g PEG2000; (b) 0.2 g PEG2000; (c) 0.4 g PEG2000; (d) 0.05 g PEG4000

图5 多孔TiO₂涂层的扫描电镜观察照片

Fig.5 SEM images of the porous TiO₂ coating

2.5 体外生物活性测试

图 6 是单一 TiO₂ 涂层与多孔 TiO₂ 复合涂层在 FCS 中浸泡 13 d 后表面的扫描电镜观察照片。由图 6(a)和 6(b)可观察到,经浸泡实验后单一 TiO₂ 涂层表面生成了均匀的片状晶体,并且形成了一些由晶片团簇而成的花状晶体,如图 6(a)左上角的内插图所示;而多孔 TiO₂ 复合涂层表面则呈现竖直晶片聚集生长,形成了多孔网状结构,如图 6(c)和 6(d)所

示。比较而言,相同的时间内复合涂层表面磷灰石晶体沉积速度大大增加;而在单一 TiO₂ 涂层表面,由于晶体生长速度相对较慢导致在某些成核点聚集生长形成了花状晶簇。根据 Ostwald's 成核理论^[2],在溶液中生长晶体的过程中,自由能的变化为 $\Delta G = -RT \ln S + \sigma A$, 其中 S 为溶液过饱和度, T 为温度, σ 为成核的净界面能, A 为微粒的表面积。该公式表明,溶液的饱和度越大,界面能越低,自由能降低就

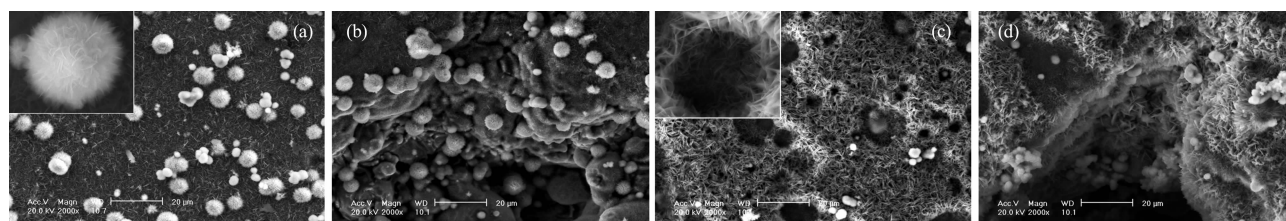


图6 单一 TiO₂ 涂层(a,b)及复合 TiO₂ 涂层(c,d)在 FCS 中浸泡 13 d 后的表面形态

Fig.6 SEM images of surface morphology of the dense TiO₂ coatings (a, b) and the porous TiO₂ composite coatings(c, d) on porous NiTi alloy after immersion in FCS for 13 d

越多,晶体生长的驱动力也就越大。在多孔 TiO_2 涂层表面,孔边缘的不均匀性有效降低了成核时的界面能,促进了成核过程,因而有利于吸引溶液中的钙磷离子形成大量的晶核,所以磷灰石晶体沉积速度加快。此外,多孔涂层的孔内部同样生成了片状晶体,如图 6(c)左上角的内插图所示;如果进一步延长浸泡时间,涂层的孔结构将被沉积的磷灰石晶体覆盖。

2.6 红外光谱(FTIR)分析

将上述磷灰石晶体从基片上轻轻刮下后进行傅立叶红外光谱测定;测试结果表明,两种涂层表面生成的磷灰石晶体的 FTIR 谱图基本一致,如图 7 所示;谱图证实了 PO_4^{3-} 基团和 OH^- 基团的存在。由图 7 还可以看出,有 CO_3^{2-} 振动峰的出现,可能是由于空气中的 CO_2 进入溶液,取代了部分 PO_4^{3-} 基团。据文献报道^[13],哺乳动物硬组织的无机成分中含有 3%~5%的 CO_3^{2-} ,因此含有少量碳酸根的羟基磷灰石通常被称为类骨磷灰石,具有更好的生物活性。

3 结 论

采用溶胶-凝胶法结合浸渍提拉工艺在三维多孔 NiTi 合金表面能够获得均匀覆盖孔隙内、外表面的致密 TiO_2 涂层,经 500 °C 保温 1 h 热处理后的 TiO_2 涂层为锐钛矿型,均匀球状颗粒,颗粒尺寸在

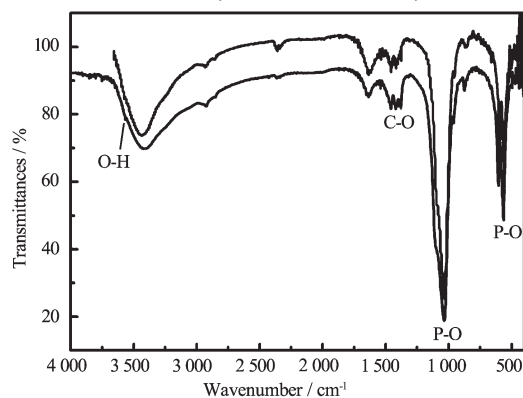


图 7 TiO_2 涂层表面磷灰石晶体的 FTIR 谱图

Fig.7 FTIR spectra of apatite on TiO_2 coatings

200 nm 左右。通过在溶胶中添加聚乙二醇(PEG)造孔剂对溶胶-凝胶工艺进行改进,则可制备出内层致密、外层多孔的 TiO_2 复合涂层。电化学腐蚀实验表明,致密 TiO_2 涂层可作为多孔 NiTi 基体的保护层使其抗腐蚀性有显著提高。而多孔 TiO_2 复合涂层改善了涂层的表面形态并增加了实际表面积,可提高涂层的生物活性。

参考文献:

- [1] Li B Y, Rong L J, Li Y Y, et al. *J. Mater. Res.*, **2000**,**15**(1):10-13
- [2] Zhang Y P, Li D S, Zhang X P. *Scripta Mater.*, **2007**,**57**:1020-1023
- [3] Li D S, Zhang Y P, Eggeler G, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**,**470**:L1-L5
- [4] Thierry B, Tabrizian M, Trepanier C, et al. *J. Biomed. Mater. Res.*, **2000**,**51**:685-693
- [5] Shabalovskaya S A. *Int. Mater. Rev.*, **2001**,**46**(5):233-250
- [6] Firstov G S, Vitchev R G, Kumar H, et al. *Biomater.*, **2002**,**23**:4863-4871
- [7] HUANG Nan(黄楠), YANG Ping(杨萍), ZENG Xiao-Lan(曾晓兰), et al. *Chinese J. Biomed. Eng. (Zhongguo Shengwu Yixue Gongcheng Xuebao)*, **1997**,**16**(3):199-205
- [8] SU Bing(苏冰), YU Xu-Dong(于旭东), GUO Lian-Feng(郭连峰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(7):1039-1044
- [9] Li P, de Groot K. *J. Biomed. Mater. Res.*, **1993**,**27**:1495-1500
- [10] Samuneva B, Kozhukharov V, Trapalis Ch, et al. *J. Mater. Sci.*, **1993**,**28**:2353-2360
- [11] WANG Guo-Ting(王果庭). *Colloid & Surface Chemistry (胶体与表面化学)*. Beijing: Chemical Industry Press, **1991**.
- [12] Kim H M, Kim Y J, Park S J, et al. *Biomater.*, **2000**,**21**:1129-1134
- [13] HAN Ji-Mei(韩纪梅), LI Yu-Bao(李玉宝), LIANG Xin-Jie(梁新杰), et al. *J. Funct. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2005**,**36**(7):1069-1071