

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2017.06.010

钛表面仿生矿化磷酸钙涂层的工艺研究

杨春蓉

(福建工程学院 材料科学与工程学院, 福建 福州 350118)

摘要:以工业纯钛为基体,采用仿生法制备钛基磷酸盐涂层复合材料。对钛基进行酸碱活化处理和热处理后浸入模拟体液进行矿化,分析碱液浓度和处理时间、热处理温度等因素对钛基表面活性的影响。研究发现,当碱溶液浓度为9 mol/L、处理时间为10 h时,钛基体的表面粗糙度和表面能达到最大;随着热处理温度升高,钛基在模拟体液中矿化形成的磷灰石增多。但当热处理温度超过700 ℃时,钛基体表面的二氧化钛凝胶层结构改变,钛表面层与溶液的离子交换能力下降,磷灰石形成量减少。该研究可为钛及其合金在骨植入材料中的临床应用提供理论和实践依据。

关键词:钛;磷酸钙;涂层;矿化

中图分类号:TB34

文献标志码:A

文章编号:1672-4348(2017)06-0555-04

Process of biomimetic mineralizing calcium phosphate coating on titanium surface

Yang Chunrong

(School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

Abstract: The biomimetic mineralization approach was adopted in the preparation of calcium phosphate coating on industrial pure titanium substrate. After being treated with acid, dilute alkali solution and heat, the titanium substrate was immersed in simulated body fluid for mineralization. The effects of alkali concentration and its treatment time, and heat treatment temperature on the surface activity of titanium substrate were analyzed. Results show that when the alkali solution concentration was 9 mol/L, and treatment time reached 10 h, the roughness and energy of the titanium substrate surface were maximized; with the rising of heat treatment temperature, mineralized apatite of the titanium surface increased. However, when the temperature exceeded 700 ℃, the structure of the titania gel layer on the surface of titanium substrate changed. The ion exchange between the titanium surface and the solution decreased, and the amount of apatite decreased. The results can provide both theoretical and practical basis for the clinical application of titanium and its alloys in bone implants.

Keywords: titanium; calcium phosphate; coating; mineralization

钛及其合金由于理想的力学性能和生物性能而广泛用作骨植入修复材料。而在钛及其合金表面制备磷灰石涂层是改善其生物相容性和生物活性的有效途径^[1-2]。目前,制备磷灰石涂层有多

种方法,如激光熔覆法、热化学法、等离子喷涂法、电化学法、爆炸喷涂法、涂覆-烧结法、仿生矿化法等^[3-4]。其中,仿生矿化法模仿了自然界生理磷灰石的矿化机制,在类似于人体环境条件的水

收稿日期:2017-09-03

基金项目:国家自然科学基金项目(51702052);福建工程学院科研发展基金项目(GY-Z15093);福建工程学院科研启动基金项目(GY-Z0854)

通讯作者:杨春蓉(1977-),女,湖北枝江人,副教授,博士,研究方向:生物医用材料。

溶液中,钛金属基体表面自然沉积出磷灰石。采用这种方法制备的磷灰石与天然骨的成分和结构类似。此外,仿生法操作简单,可在低温下进行,且材料表面形状较为复杂时也能够均匀成膜。因此,仿生法逐渐成为制备钛基涂层的热点。

但采用该法在钛基体模板诱导磷灰石晶体的成核过程实际上是异相成核过程。此过程受生长界面的化学、空间和结构控制,因此基体表面性质对磷灰石的成核起非常重要的作用^[5]。对钛基体表面的研究是生物仿生矿化研究的重要内容。目前,在钛基体上仿生矿化磷灰石涂层前,大多对基体表面进行机械抛光或喷砂等处理,以提高钛基体诱导矿化的活性。但经机械处理的钛基体与磷灰石的结合稳定性较差。本文旨在对钛基表面先后进行酸碱活化处理和热处理,再利用仿生矿化法在钛基表面制备磷灰石涂层,并分析碱液浓度和处理时间、热处理温度等因素对钛基表面活性的影响,期望找出活化处理钛基表面的最佳工艺参数,提高涂层与钛基的结合能力,制备出具有良好生物活性的磷灰石涂层,以利于其在临床植入体中的应用。

1 材料与实验

1.1 材料

采用工业纯钛片试样(规格 15 mm×25 mm×2 mm)。成分如表 1 所示。

表 1 工业纯钛试样的成分

Tab.1 Composition of the industrial pure titanium sample

成分	O	C	N	H	Fe	Si	Ti
质量分数/%	0.2	0.1	0.05	0.15	0.30	0.1	>99

实验前将钛片分别用 600 和 800 号砂纸磨光,再用去离子水洗净并干燥。

1.2 实验

1.2.1 钛片的活化处理

试样的酸处理:将质量分数为 98%的浓硫酸与蒸馏水以 1:3 的比例配置成稀硫酸,再将干燥后的钛片试样浸泡在该稀硫酸中,并对其加热,直至稀硫酸沸腾、呈紫色。取出试样,用去离子水清洗,然后置于无水乙醇中保存。

试样的碱液处理:先将清洗和酸处理后的试

样浸泡在 80 ℃氢氧化钠溶液中,之后用去离子水和无水乙醇清洗,再于室温下干燥 24 h。

试样的热处理:将经过碱液处理的试样置于电阻炉中,分别于 500、600、700 ℃煅烧 1 h,后炉冷至室温。

1.2.2 试样在模拟体液中的矿化

实验配制的模拟体液(SBF)离子浓度为: $[Na^+]=142.0\text{ mmol/dm}^3$, $[K^+]=5.0\text{ mmol/dm}^3$, $[Mg^{2+}]=1.5\text{ mmol/dm}^3$, $[Ca^{2+}]=2.5\text{ mmol/dm}^3$, $[Cl^-]=147.8\text{ mmol/dm}^3$, $[HCO_3^-]=42.0\text{ mmol/dm}^3$, $[HPO_4^{2-}]=1.0\text{ mmol/dm}^3$, $[SO_4^{2-}]=0.5\text{ mmol/dm}^3$ 。在室温下调节溶液 pH 至 7.4。将钛基材料浸入装有 SBF 溶液的烧杯,之后将烧杯置于 37 ℃恒温箱,每 24 h 更换一次模拟体液。样品矿化 3 d 后取出,用去离子水冲洗干净,室温干燥 24 h 后,置于恒温干燥箱中干燥。

1.2.3 性能检测

采用表面粗糙度仪测量酸碱处理后试样的表面粗糙度;采用躺滴法接触角测定仪,以水为介质测量酸碱处理后试样表面的接触角;采用 SEM 观察试样在 SBF 浸置后生成的磷灰石形貌,并用 EDX 分析试样表面的化学元素组成。

2 实验结果与讨论

2.1 碱液浓度和处理时间对钛基表面性能的影响

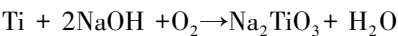
试样的表面能数据由 Owens-Wenft-Kaeble's 方程计算求得:

$$\gamma_{LG}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_{LG}^d + \gamma_s^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p + \gamma_{LG}^p)^{1/2}$$

式中, γ 表示界面张力,其下角 SL、SG、LG 分别表示固液、固气和液气界面, $d、p$ 分别表示表面张力的色散分量和极性分量。 θ 为接触角。试样的表面能:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

图 1 为钛基经不同碱液浓度和时间处理后计算的表面粗糙度和表面能曲线。从图 1 可见,随着碱溶液浓度增加,处理时间增长,钛基体的表面粗糙度和表面能均呈现先增加后减少的趋势。当碱溶液浓度为 9 mol/L、处理时间为 10 h 时达到最大。这可能是由于碱溶液的处理会使钛与氢氧化钠发生如下反应:



钛基表面由于形成了水合钛酸钠 Na_2TiO_3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$) 溶胶,因而平整度降低,粗糙度增加,表面能增大。但是碱溶液浓度过高,处理时间过长,钛基表面易形成较厚的 Na_2TiO_3 溶胶层,反而使表面的粗糙度减少,表面能降低。

钛基表面合适的粗糙度可使比表面积增大,表面能增强,提供更多的活性位点,从而易使局部的钙、磷酸离子浓度达到过饱和,进一步促进磷灰石的成核和生长,同时也有利于钛金属基体表面形成单一的氧化物。

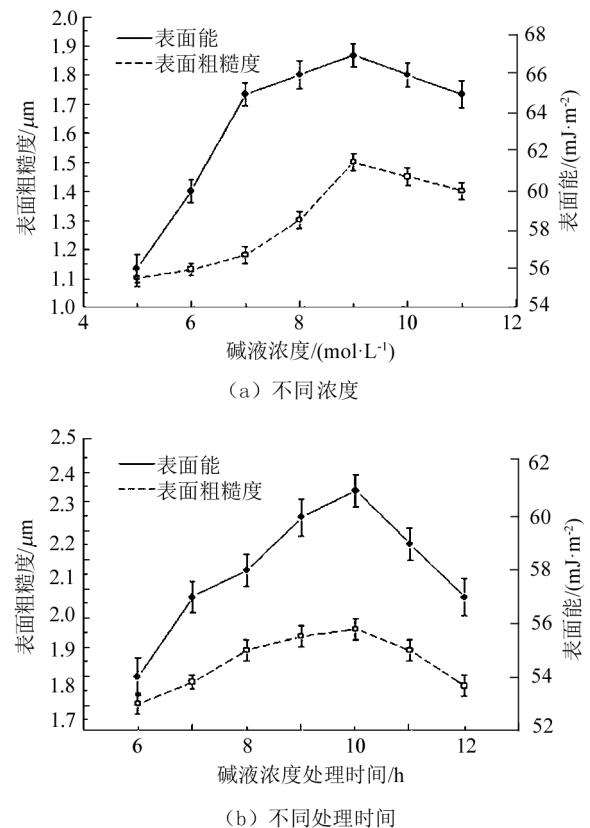


图 1 钛基经不同碱液浓度和时间处理后的表面粗糙度和表面能

Fig.1 Surface roughness and surface energy of titanium substrate treated with different alkali concentrations over different time spans

2.2 热处理温度对矿化涂层的影响

图 2 是钛基分别经不同温度热处理后在 SBF 溶液中矿化 3 d 后的 SEM 照片。从图中可以观察到,经过 500 $^{\circ}\text{C}$ 的热处理,基体表面形成大量形状不规则的白色矿化物。随着温度升高,600 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的试样表面形成的矿化物明显增多,颗粒尺寸增大,近似球形,且在致密的矿化层继续矿

化,形成梯度结构。但是,当热处理温度达到 700 $^{\circ}\text{C}$ 时,试样表面的矿化物反而显著减少。

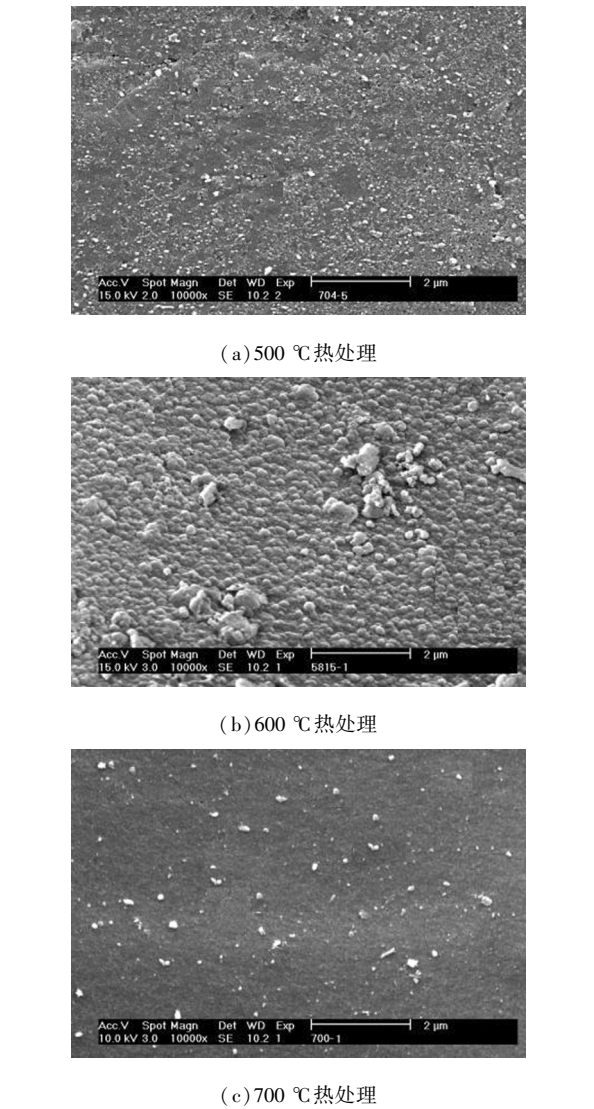


图 2 不同温度热处理的钛基在 SBF 溶液中矿化 3 d 的表面形貌图

Fig.2 3D surface morphology of titanium substrate mineralized in SBF after being treated at different temperatures

通过能谱测得试样表层的元素质量组成,由此计算出在钛基表面形成的产物为类骨磷灰石,成分介于磷酸三钙 ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 与羟基磷灰石 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) 之间。

图 3 是 600 $^{\circ}\text{C}$ 热处理试样表面矿化物的能图谱。结合表 2 可以发现,在钛基体表面生成相的组成元素主要有 C、O、P、Ca、Ti。

钛基体经硫酸侵蚀,获得了较大表面积。之后,强碱溶液的处理可使钛表面形成晶态或无定

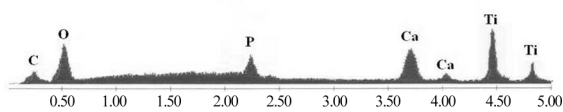


图 3 600 ℃热处理试样表面矿化物能谱图

Fig.3 Energy spectrum of the mineralized product on the sample's surface after being treated at 600 ℃

型态的水合钛酸钠 $\text{Na}_2\text{TiO}_3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2)$ 溶胶。

表 2 600 ℃热处理试样表面矿化物质量组成

Tab.2 Composition of the mineralized product on the sample's surface after being treated at 600 ℃

元素	C	O	P	Ca	Ti
质量分数/%	3.842	19.703	13.902	22.530	40.023

在矿化过程中,钛酸钠再次水合形成富含 Ti—OH 官能团的钛溶胶。该官能团首先与钙离子结合,之后钙离子与溶液中的磷酸根离子共沉积,产生磷灰石晶核,并进而生长成类骨磷灰石。从图 2 可发现,一定温度的热处理有利于加强钛基表面二氧化钛凝胶层与 SBF 溶液中离子的反应能力,可促进矿化。但当热处理温度超过 700

℃时,钛基体表面生成较少的磷灰石。这可能是较高温度改变了表面二氧化钛凝胶层的结构,使得钛表面层与溶液的离子交换能力下降所致。

二氧化钛是一种多晶型的化合物,有金红石型、锐钛矿型和无定型,其中锐钛矿型和无定型态结构疏松,活性较强。金红石型是高温晶型,也是最稳定的晶型,结构致密,活性差。当温度达到 700 ℃时,二氧化钛几乎全部转变成了金红石型。从本实验可以推测,二氧化钛本身的结构类型对其在模拟体液中形成磷灰石的能力非常重要。

3 结论

以工业纯钛为基体,采用仿生法制备钛基磷酸盐涂层复合材料,探讨了碱液浓度和碱液处理时间、热处理温度等因素对钛基表面诱导磷灰石生成的影响。实验发现:

- 1)当碱溶液浓度为 9 mol/L,处理时间为 10 h 时,钛基体的表面粗糙度和表面能达到最大;
- 2)随着热处理温度升高,钛基在 SBF 中表面矿化形成的磷灰石增多,但当热处理温度超过 700 ℃时,钛基体表面的二氧化钛凝胶层结构改变,钛表面层与溶液的离子交换能力下降,生成的磷灰石减少。

参考文献:

[1] 郑敏,方奥,刘其斌,等.Y₂O₃对激光熔覆钛基复合涂层生物性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2015,44(11): 2817-2820.

[2] 王国卿,Zver'kov D A, 张乃生. 微弧氧化法制备钛基 HA/CS 涂层及其生物学特性[J].稀有金属材料与工程,2013, 42(12):2586-2589.

[3] 王国卿,张乃生.射频磁控溅射法制备钛基 HA 涂层的结构与生物活性[J].粉末冶金材料科学与工程, 2013,18(6): 887-892.

[4] 曹鑫,党新安,杨立军.干燥和沉积工艺对钛基羟基磷灰石涂层性能的影响[J].中国表面工程,2014,27(5):125-130.

[5] 党新安,曹鑫,杨立军.钛基羟基磷灰石涂层表面裂纹的研究[J].热加工工艺,2014,44(23):145-148.

(责任编辑:陈雯)