

钛金属表面原位自生 $K_2(Ti_8O_{17})/TiO_2$ 复合生物陶瓷涂层的制备及其生物相容性^{*}

王会芬 崔春翔^{**} 赵 飞 戚玉敏 刘双进

河北工业大学材料学院, 天津 300130

摘要 采用电化学原位自生方法在钛基体表面成功制备出了 $K_2Ti_8O_{17}/TiO_2$ 复合生物陶瓷涂层, 并对涂层的表面形貌、微观结构及相组成等进行了观察分析. 通过模拟体液培养对其生物活性进行了评估. 结果表明, 所制备的 $K_2Ti_8O_{17}/TiO_2$ 复合陶瓷涂层具有良好的生物相容性和生物活性.

关键词 电化学 原位自生 $K_2Ti_8O_{17}$ 涂层 生物活性 磷灰石

钛及钛合金以其优异的生物相容性、耐蚀性以及与人骨接近的机械性能在硬组织修复及替换方面得到了广泛的应用. 但由于其表面存在一层致密的二氧化钛钝化层, 使其表现为生物惰性, 植入人体后不能诱导 Ca、P 沉积, 只能与骨组织形成机械结合. 通过适当的表面处理在钛及钛合金表面形成活化层可以提高其表面活性. 目前常用的方法有: 物理法, 化学法和电化学法. 这些方法各有其优缺点, 与物理法相比, 化学法具有操作简单、易形成均匀涂层等优点, 但化学法效率较低, 还有待于提高^[1]. 电化学法则可有效提高效率, 也易获得均匀涂层, 并且对基底的形状和表面情况没有限制, 工艺简单. 近年来多用电泳沉积和电化学沉积法在金属表面制备生物活性涂层.

本研究采用电化学原位自生方法在钛基体表面制备出 $K_2(Ti_8O_{17})/TiO_2$ 复合陶瓷涂层, 并对涂层的表面形貌、相组成以及涂层的生物活性进行了观察分析与评估.

1 试验材料及方法

试验材料选用纯钛, 线切割成 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的样品. 样品依次经 240 #, 400 #, 600 #

水砂纸打磨, 然后用丙酮, 酒精, 和去离子水超声波清洗后在恒温箱内烘干. 以相同的钛片为电极, 配制 0.5 mol/L 的 K_2CO_3 电解液, 在 20 V 电压下通电处理 20 min , 在阳极表面形成一层 TiO_2 膜. 然后再在 3 mol/L 热 KOH 溶液中以电流密度 2 mA/cm^2 恒流处理 30 min 制备出 $K_2(Ti_8O_{17})$ 涂层, 观察涂层在模拟体液^[2] (SBF) 中培养后的形貌变化, 并分析涂层的成分, 以评估 $K_2(Ti_8O_{17})$ 涂层的生物活性. 涂层的表面形貌及相组成利用 PHILIPS XL30W/TMP 型扫描电子显微镜 (SEM), EDA X PHOENIX 能谱, PHILIPS TECNAI-F20 透射电子显微镜 (TEM) 和日本 Rigaku XRD 进行分析. 其中 TEM 样品的制备方法为: 首先将纯钛片研磨减薄至 $50\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 然后用上述方法在其表面制备涂层, 最后将样品进行单面离子减薄.

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化生成 TiO_2 膜

在 K_2CO_3 电解液中通电 20 min 阳极样品表面生成一层蓝色膜, 厚度为 70 nm 左右^[3]. 通过 SEM 观察可知, 样品表面出现了大量均匀的凹坑. 利用 TEM 对表面膜进行电子衍射分析, 表明该层膜为

2006-08-23 收稿, 2006-11-08 收修改稿

^{*} 国家科技创新重点项目资助(批准号: 02CJ-02-02-18)

^{**} 通信作者, E-mail: hutcu@hebut.edu.cn

©1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

金红石型 TiO_2 , 由其 TEM 像(图 1(a))及衍射谱(图 1(b))为不明锐的环状可知, 在该种方法下所获得的表面 TiO_2 膜为结晶状态不好的纳米组织结构.

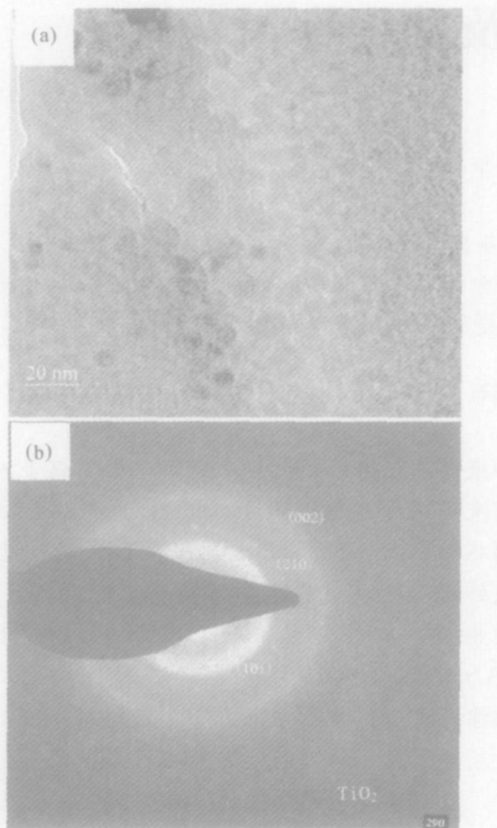
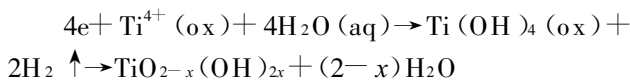
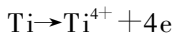


图 1 表面 TiO_2 膜的 TEM 像及其衍射谱
(a) TEM 像; (b) 衍射谱

钛阳极与电解质溶液界面处发生的反应为^[3]:



$\text{TiO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$ 经干燥后脱水形成 TiO_2 .

2.2 电化学原位生成 $\text{K}_2(\text{Ti}_8\text{O}_{17})$

将前期制备出表面具有 TiO_2 膜的钛电极置于一定浓度热 KOH 溶液中恒流处理 30 min, 对所得到的表面膜进行 TEM 及 XRD 分析. 图 2 所示为经处理后表面结构的 TEM 像及其衍射谱. 经标定后可知样品表面形成了一层 $\text{K}_2(\text{Ti}_8\text{O}_{17})$. 通过 XRD (图 3) 分析得出, 在样品表面形成的 $\text{K}_2(\text{Ti}_8\text{O}_{17})$ 层成分均一.

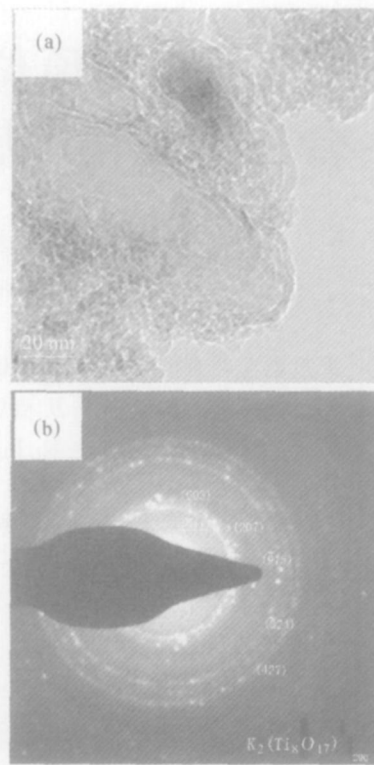


图 2 经后期处理后表面组织的 TEM 像及其衍射谱
(a) TEM 像; (b) 衍射谱

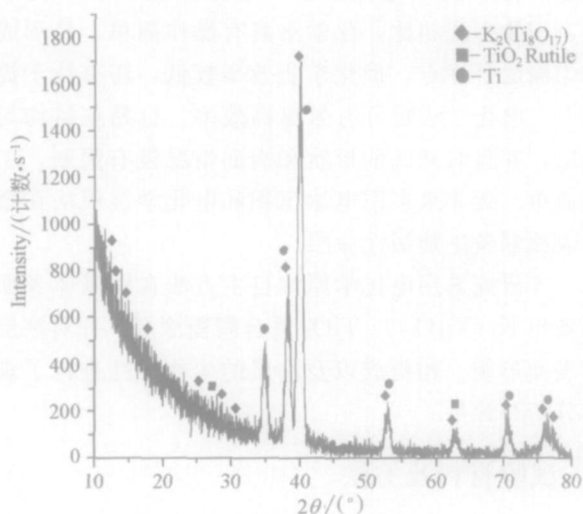
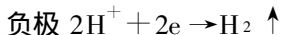
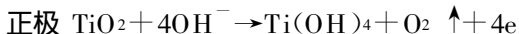


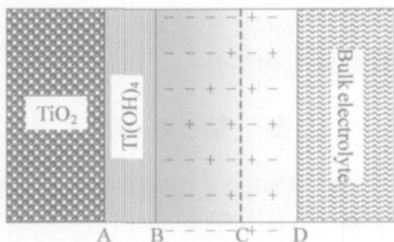
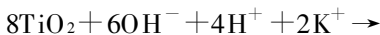
图 3 KOH 溶液中电化学处理后表面膜的 XRD

图 4 为阳极附近反应层的结构示意图. 在正电极附近产生 OH^- 富集, 前期表面生成的 TiO_2 与 OH^- 发生反应, 产生的 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 凝胶层与溶液中的反应生成 $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$.

电极反应如下:



总的电极反应为



A: $\text{TiO}_2/\text{Ti}(\text{OH})_4$ 界面
 B-C: 阳离子缺陷层
 C: 浓度分布梯度线
 C-D: 浓度分布平衡层
 +: K^+ - : OH^-

图 4 阳极/ 电解质界面结构示意图

图 5 是 $\text{K}_2(\text{Ti}_8\text{O}_{17})$ 涂层的表面形貌照片. 涂层表面形成了均匀清晰的网状结构. 这种网状结构提高了纯钛表面的粗糙度, 增大了基体的表面积, 为骨的向内生长提供了有利的位置, 从而提高了种植体与外部骨组织的结合力.

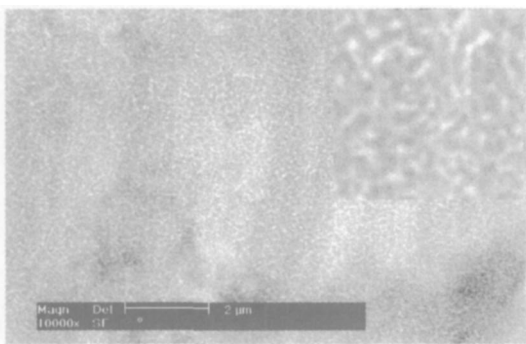


图 5 $\text{K}_2(\text{Ti}_8\text{O}_{17})$ 表面的 SEM 照片

由于钛的化学键是金属键, 而陶瓷为共价键或离子键, 两者晶格类型不同, 很难直接形成良好的化学结合. TiO_2 介于钛基体与 $\text{K}_2(\text{Ti}_8\text{O}_{17})$ 涂层之间, 起到了过渡的作用, 提高了涂层与基体间的结合强度.

2.3 模拟体液(SBF)培养

为了评价 $\text{K}_2(\text{Ti}_8\text{O}_{17})/\text{TiO}_2$ 复合涂层的生物活性, 将其置于 36.5°C 模拟体液中浸泡. 浸泡 3d 后, 涂层表面生成了绒絮状沉积物, 并且出现少量片状组织(图 6 (a)). 浸泡 7d 后涂层表面发生了更为显著的变化. $\text{K}_2(\text{Ti}_8\text{O}_{17})$ 涂层清晰的网状结构已经完全被覆盖, 绒絮状物质已经连接成片铺满样品表面, 且以层片状生长(图 6(b)). 通过能谱分析(如图 7), 涂层表面沉积的该层物质的成分为 Ca, P, O, 其钙磷原子的摩尔之比约为 1.67 : 1, 与人体骨骼的钙磷比相近^[4].

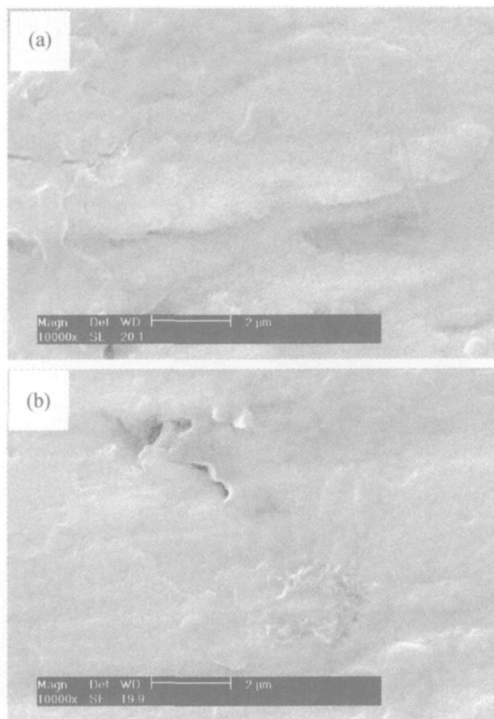


图 6 $\text{K}_2(\text{Ti}_8\text{O}_{17})$ 涂层在 SBF 培养后的 SEM 照片
 (a) 3d; (b) 7d

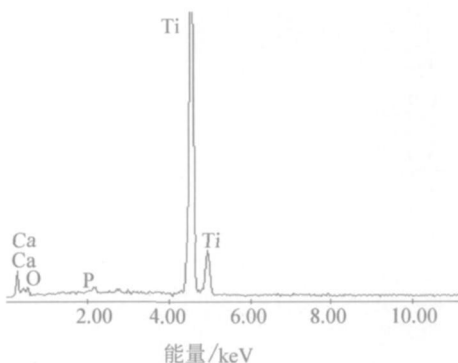


图 7 SBF 培养后样品的 EDS 图

$K_2(Ti_8O_{17})$ 晶体结构(图 8)中, Ti 的配位数为 6, 以 TiO_6 八面体通过共边和共角连接而成连锁的隧道式结构, K^+ 离子亦居于隧道中间, 与环境隔开, 使 K^+ 离子不具备化学活性. TiO_6 呈现负电性, 可以通过 Coulomb 力吸附 Ca^{2+} 离子. Ca^{2+} 离子能吸引带负电的 HPO_4^{2-} , 使钙磷在表面附近达到过饱和, 为钙磷沉积提供了有利条件. 表面 $K_2(Ti_8O_{17})$ 的网状结构增大了表面粗糙度, 为钙磷沉积提供更多的形核质点, 从而在较短时间使样品表面出现钙磷层. 此钙磷层使得 $K_2(Ti_8O_{17})$ 涂层更有利于促进骨的生长, 实现骨组织与涂层的结合, 使涂层具有良好的生物相容性和生物活性^[5,6].

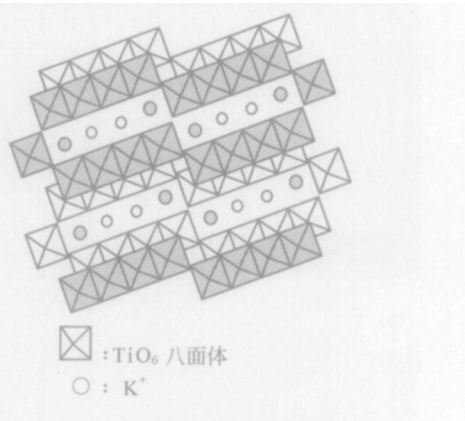


图 8 八钛酸钾的晶体结构图

3 结论

首次采用电化学法成功的在钛基体表面原位生成了 $K_2(Ti_8O_{17})/TiO_2$ 复合陶瓷涂层, 表面涂层呈多孔网状结构. 模拟体液培养试验表明, 较短时间内, 新材料表面原位自生 $K_2(Ti_8O_{17})/TiO_2$ 薄膜表面沉积了钙磷比与人体骨接近的钙磷层, 表明了该涂层具有良好的生物活性.

参 考 文 献

- 1 梁芳慧, 周 廉. 钛和钛合金生物活化研究现状. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(4): 241—245
- 2 Tadashi Kokubo, Hiroaki Takadama. How useful is SBF in predicting *in vivo* bone bioactivity? Biomaterials, 2006, 27(15): 2907—2915
- 3 Su, YT Johansson CB Yongsoo Jeong, et al. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. Medical Engineering & Physics, 2001, 23(5): 329—346
- 4 Zheng XB, Ding CX. Plasma sprayed HA/ZrO₂ composite coating. Journal of Inorganic Materials, 2000, 15(2): 341
- 5 Cui CX, Liu H, Li YC, et al. Fabrication and biocompatibility of nano-TiO₂/titanium alloys biomaterials. Materials Letters, 2005, 59(24—25): 3144—3148
- 6 Cui CX, Shen YT, Xu YJ, et al. Fabrication and bio-compatibility of K₂Ti₆O₁₃ bio-ceramic coating on the surface of the titanium alloy TiAl_xZr_{x-4}Sn_{x-3.5}Nb_{x-4.5}. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(8): 627—632