

文章编号: 1004-0609(2006)06-0994-05

Si 基上羟基磷灰石/ Al_2O_3 复合生物涂层的制备^①

何莉萍¹, 陈宗璋², 吴振军²

(1. 湖南大学 机械与汽车工程学院, 长沙 410082;

2. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 采用物理气相沉积(PVD)与阳极氧化与电沉积相结合的复合技术在 Si 基表面制备了羟基磷灰石(HA)/ Al_2O_3 复合生物涂层。采用 SEM 研究了阳极氧化 Al_2O_3 和 HA/ Al_2O_3 复合生物涂层的形貌, 并采用 EDS 与 XRD 研究了 HA/ Al_2O_3 复合生物涂层的组成和物相。结果表明: 扩孔处理后阳极氧化的 Al_2O_3 孔径约为 1.5~3.0 μm , 电沉积 HA 的 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 约为 1.61, 最终获得了以 HA 为外层、HA/ Al_2O_3 为中间过渡层、Si 为基底的复合材料。其中, HA 不仅沉积于阳极氧化 Al_2O_3 的孔洞中, 且外延生长并覆盖在阳极氧化 Al_2O_3 表面, 从而在 HA 外层与 HA/ Al_2O_3 中间过渡层之间形成了一种 T 形分布的结构特征, 该结构特征将有助于增强 HA 外层与中间过渡层的界面结合强度。

关键词: 羟基磷灰石/ Al_2O_3 ; 生物活性涂层; 阳极氧化; 电沉积

中图分类号: TG 174.1

文献标识码: A

Fabrication of hydroxyapatite/ Al_2O_3 bioactive coating on Si substrate

HE Liping¹, CHEN Zong-zhang², WU Zhen-jun²

(1. College of Mechanical and Automotive Engineering,

Hunan University, Changsha 410082, China;

2. College of Materials Science and Engineering,

Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The bioactive coating of hydroxyapatite/ Al_2O_3 on Si substrate was fabricated by a hybrid technique of physical vapor deposition (PVD), anodization and electrodeposition. Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffractometry (XRD) were employed to investigate the morphologies, composition and phases of anodic Al_2O_3 and HA/ Al_2O_3 composite coating. The results show that the porous anodic Al_2O_3 (the intermediate layer) with pores of 1.5~3.0 μm is obtained after the anodization and subsequent pore-widen process. The hydroxyapatite coating (top layer) is electrodeposited into the holes of anodic Al_2O_3 and onto the surface of anodic Al_2O_3 . The mole ratio of Ca and P of hydroxyapatite coating is 1.61. The distribution of HA in HA/ Al_2O_3 -Si composite exhibits a feature of T shape structure, which will be beneficial to improve the bonding strength between the HA top layer and the HA/ Al_2O_3 intermediate layer.

Key words: hydroxyapatite/ Al_2O_3 ; bioactive coating; anodization; electrodeposition

羟基磷灰石(hydroxyapatite, HA)为人体骨骼和牙齿的主要无机成分, 具有优异的生物稳定性和

生物活性, 在植入人体后能促进新骨在其表面生长, 并与之形成可靠的化学键合, 是一种理想的植

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50472031); 湖南省杰出青年科学基金资助项目(05JJ10008)

收稿日期: 2005-12-13; 修订日期: 2006-03-30

通讯作者: 何莉萍, 教授, 博士; 电话: 0731-8823863; E-mail: elisahe68@yahoo.com

入体表面生物涂层材料^[173]。

HA 不仅被用来改善硬组织植入金属材料的表面生物学性能^[4, 5], 在新型 Si 基生物器件, 如体内智能传感器、生物芯片 (Biochips) 等的生物学改性方面也获得了初步的应用, HA 生物活性涂层可提高 Si 基生物器件的生物相容性, 并避免了生物器件与人体组织的不良反应^[6-8]。

通过表面改性改善硅材料的生物活性, 扩大其在微电子生物器械方面的应用是当今世界前沿的研究领域之一, 国内外已有较多报导。但生物活性涂层改性中活性涂层在长期使用条件下的剥离和失效一直未能得到很好的解决。

在前期的研究中, 本文作者成功地在金属 Ti 表面制备了磷酸钙盐/Al₂O₃ 复合生物涂层。其中, 铝膜采用 PVD 沉积在 Ti 基上形成 Al-Ti 复合基底, 多孔 Al₂O₃ 直接由铝膜阳极氧化生长在阳极氧化残留的铝膜上, 磷酸钙盐结晶在阳极氧化 Al₂O₃ 孔洞内中并外延生长覆盖在其表面形成了一种 T 形分布结构, 这种原位生长效应与 T 形分布结构特征在改善基底耐腐蚀性能和提高生物活性涂层与基体的结合强度方面都具有较大的应用价值^[9-11]。该研究成果获得国家发明专利。本研究在前期工作的基础上, 采用 PVD、阳极氧化和电沉积相结合的复合技术, 成功地在 Si 基上制备了以 HA/Al₂O₃ 为中间过渡层、HA 为外层的新型复合材料, HA 外层与 HA/Al₂O₃ 中间过渡层间形成了与前期工作相似的 T 形分布结构特征 (图 1)。同时, 本文作者较为详细地研究了阳极氧化 Al₂O₃、HA/Al₂O₃-Si 复合体系的结构与成分, 以提高 Si 基生物器械的生物相容性。

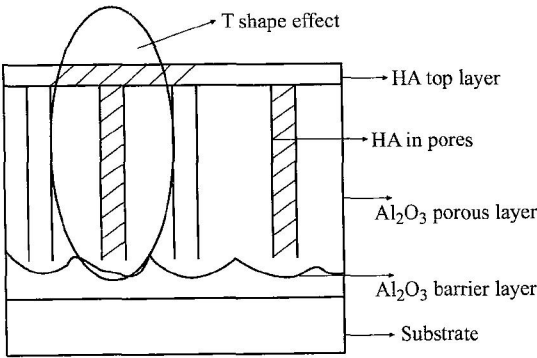


图 1 HA/Al₂O₃-Si 的结构示意图及 HA 外层 T 形的分布特征

Fig. 1 Schematic diagram of HA/Al₂O₃-Si and distribution characteristics of HA outlayer T-shape

1 实验

1.1 材料制备

PVD 沉积 Al 膜: 采用磁控溅射 PVD 沉积技术在 Si 基上沉积厚度为 2~ 3 μm 的 Al 膜, 形成 Al-Si 复合基底, PVD 沉积工艺参数与前期的研究工作相同^[9]。

阳极氧化形成多孔 Al₂O₃: 以 Al-Si 复合基底为阳极, 不锈钢为阴极, 1 mol/L H₃PO₄ 为电解质, 在 26 ℃下 5 mA/cm² 恒流阳极氧化 20 min, 使 Si 基表面的 Al 膜转化为多孔阳极氧化的 Al₂O₃, 再将阳极氧化的 Al₂O₃ 在稀 H₃PO₄ (5%, 质量分数) 中浸渍 40 min 进行扩孔处理, 增大阳极氧化 Al₂O₃ 的孔径大小。

电沉积 HA 外层: 以上述步骤制备的 Si 基多孔阳极氧化 Al₂O₃ 为阴极, 石墨为阳极, 以 0.2 mol/L Ca(NO₃)₂ 和 0.1 mol/L H₃PO₄ 为电沉积电解质, 并用 0.1 mol/L NaOH 调节 pH 为 4~ 5, 在 26 ℃下以 2 mA/cm² 恒流阴极电沉积 40 min。电沉积后所得材料经去离子水反复清洗烘干后待测。

1.2 材料测试与表征

采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM - 5610, 20 kV) 观察多孔阳极氧化 Al₂O₃ 与 HA/Al₂O₃ 复合生物涂层的形貌结构, 电子能谱分析技术 (EDS) 测定 HA/Al₂O₃ 复合生物涂层的元素组成, X 射线衍射仪 (XRD, Siemens D5000, CuKα, λ= 0.154 05 nm) 研究复合生物涂层的物相组成。此外, 复合材料表面还用环氧胶 (E - 44 环氧树脂与聚酰胺的质量比为 1: 1) 粘结后再剥离, 以研究外层与中间过渡层的界面结构。

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化行为与电沉积过程分析

图 2 所示为 Al-Si 复合基底在 1 mol/L H₃PO₄ 中 5 mA/cm² 恒流阳极氧化条件下槽电压随时间变化的曲线。由图 2 可知, 随着阳极氧化的进行, 槽电压经历了快速上升、平缓增加以及再次显著增高 3 个阶段。这是由于在氧化刚开始的短时间内, 即有一层较薄致密 Al₂O₃ 层的生成; 随后, 由于阳极氧化 Al₂O₃ 膜厚度增加使槽电压进一步上升, 但部分致密 Al₂O₃ 层转化为多孔 Al₂O₃ 层, 这在一定程

度上降低了阳极氧化 Al_2O_3 的电阻^[12], 导致槽电压的增加速率要明显低于前一阶段; 当氧化时间超过约 9 min 后, 槽电压再次以较快的速率上升, 这说明阳极氧化界面达到 Al-Si 界面, 即 PVD 沉积 Al 膜几乎完全被氧化为 Al_2O_3 膜, 此时可观察到阳极氧化 Al_2O_3 膜由灰白色逐渐变为暗灰色。

图 3 所示为扩孔处理后所得的多孔阳极氧化 Al_2O_3 的表面形貌。由图 3 可知, 扩孔后 Al_2O_3 的孔径介于 1~ 3 μm 之间, 这种微米级孔洞更利于电解液的浸润, 从而有利于电沉积过程中 HA 在 Al_2O_3 孔洞内的沉积。

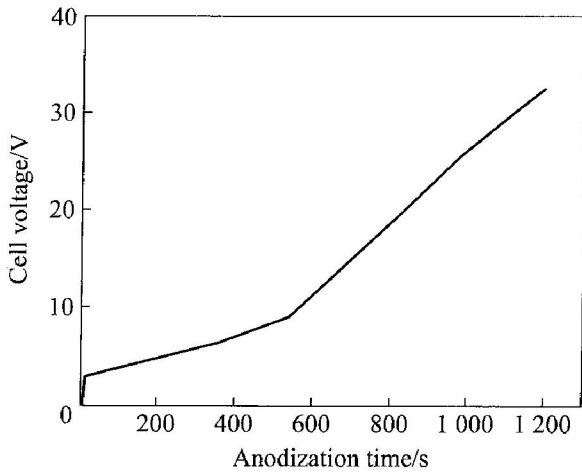


图 2 Al-Si 复合基底在 5 mA/cm^2 恒流阳极氧化条件下槽电压随时间变化的曲线

Fig. 2 Chang curve of cell voltage with anodization time of Al-Si anodized at constant current of 5 mA/cm^2

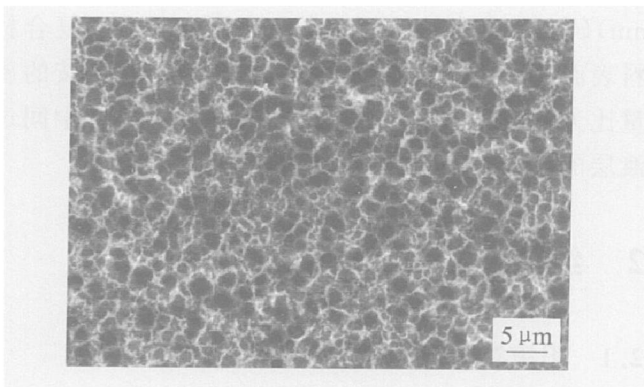


图 3 扩孔处理后的阳极氧化 Al_2O_3 的表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of anodic oxidation Al_2O_3 after pore widen process

以经阳极氧化和扩孔处理后所得的材料为阴极, 在 $0.2\text{ mol/L Ca(NO}_3)_2$ 和 $0.1\text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$ 中电沉积羟基磷灰石(HA)生物活性涂层。槽电压

与沉积时间的关系如图 4 所示。由图 4 可看出, 在沉积前期的较短时间内, 槽电压上升较快, 这是由于电沉积物在阳极氧化 Al_2O_3 孔洞(主要导电通道)中形成(本研究中 $\text{HA/Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层部分剥离后的表面形貌及 EDS 分析结果证明了这一点), 导致阳极氧化 Al_2O_3 膜的导电能力快速下降。整个沉积过程槽电压均呈增加趋势, 反映出电沉积物的持续沉积。

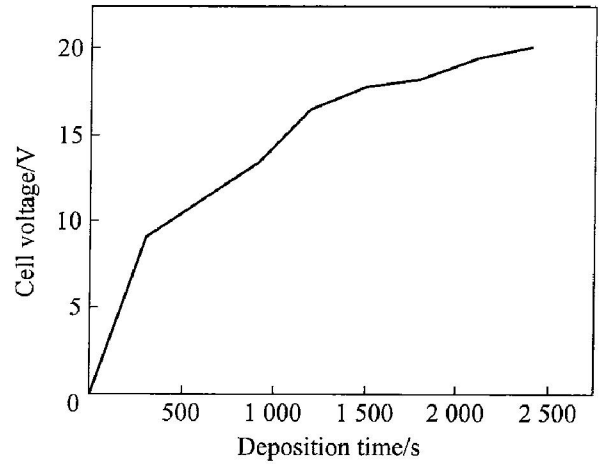


图 4 生物活性涂层电沉积过程中槽电压随沉积时间的变化曲线

Fig. 4 Chang curve cell voltage with deposition time during electro-deposition of bioactive coating

2.2 复合生物涂层的组成与表面形貌

电沉积后 Si 基表面复合生物涂层的 X 射线衍射谱如图 5 所示。图 5 中所示较强的背底衍射峰为基底 Si 的特征衍射峰和中间过渡层中阳极氧化 Al_2O_3 的衍射峰, 其它衍射峰与羟基磷灰石(HA , JCP DS9-432)粉末衍射峰能较好地吻合, 表明电

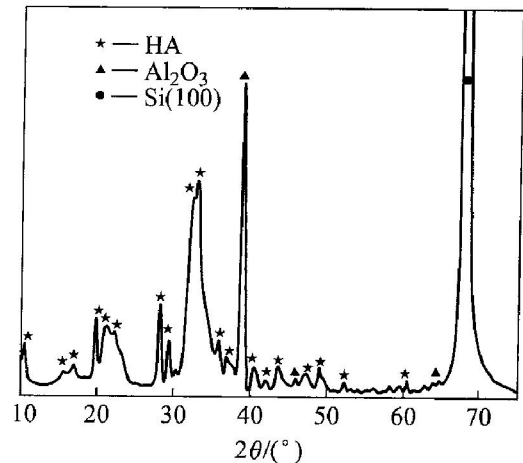


图 5 $\text{HA/Al}_2\text{O}_3\text{-Si}$ 复合材料的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD pattern of $\text{HA/Al}_2\text{O}_3\text{-Si}$ composite

沉积过程获得的沉积物为具有生物活性的羟基磷灰石。在衍射角为 31°~ 33°处, (211)、(112)和(300)晶面所对应的三强峰较高, 在衍射角为 28. 1°和 28. 9°分别对应的(102)和(210)晶面衍射峰也较强, 但电沉积时羟基磷灰石的晶面取向生长使 25. 9°处的(002)晶面衍射峰几乎观察不到。

图 6 所示为 HA/Al₂O₃-Si 复合材料层的 EDS 谱。由图 6 分析可知, 涂层中的 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 约为 1. 61, 低于天然骨的 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ (1. 67), 表明所沉积的复合生物涂层外层为缺钙羟基磷灰石 (Ca-deficient HA)。这是由于电沉积过程中电解质中含有 H₃PO₄, H₃PO₄ 经离解或直接与 OH⁻ 离子 (来自 pH 值调节剂 NaOH) 反应能生成 HPO₄²⁻, HPO₄²⁻ 进入电沉积物生成缺钙磷灰石 (分子式为 Ca_{5-x}(HPO₄)_x(PO₄)_{3-x}(OH)_{1-x}, 0 ≤ x < 1) 涂层^[13, 14], 从而导致所制备复合材料的生物活性外层的 $n(\text{Ca})/n(\text{P}) < 1. 67$ 。

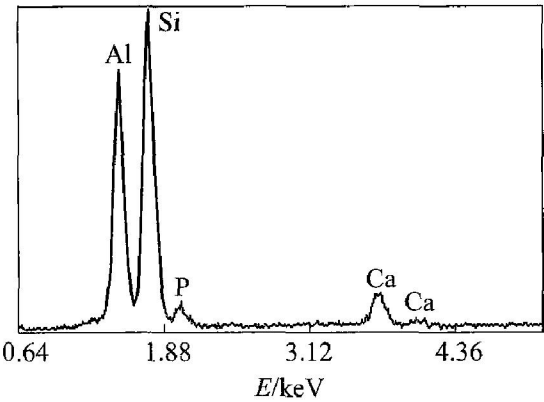


图 6 Si 基 HA/Al₂O₃ 复合生物涂层的 EDS 谱

Fig. 6 EDS spectrum of HA/Al₂O₃ composite biocoating on Si substrate

HA/Al₂O₃ 复合涂层部分剥离后的表面形貌如图 7 所示。图 7 中左边部分为未被剥离的 HA 外层, 右边为剥离区域的形貌。在右边部分的 A 点处, HA 在剥离过程中已从阳极氧化 Al₂O₃ 的孔洞中拔出而外露出阳极氧化 Al₂O₃ 的孔洞; B 点处 HA 在剥离后未被拔出, 仍然保留在 Al₂O₃ 的孔洞并覆盖阳极氧化 Al₂O₃ 的表面。这表明 HA 不仅覆盖阳极氧化 Al₂O₃ 的表面, 而且还沉积在阳极氧化 Al₂O₃ 的孔洞中, HA 外层形成与本文作者前期工作相似的 T 形分布结构特征^[9~11], 即在 HA 外层与 HA/Al₂O₃ 中间过渡层之间形成了 T 形互锁界面结构 (见图 1)^[11], 这种 T 形嵌合结构有助于提高生物活性 HA 外层与中间过渡层间的结合强度。

2.3 复合生物涂层断面形貌与元素分布

图 8 所示为 Si 基 HA/Al₂O₃ 复合生物涂层的自然断面形貌。从 SEM 照片衬度分析, d 区白色部分应为 HA 外层, 其厚度约为 3. 5 μm, a 区为 Si 基底, 阳极氧化 Al₂O₃ 层则介于两者之间, 即 b 点与 c 点间所夹区域。

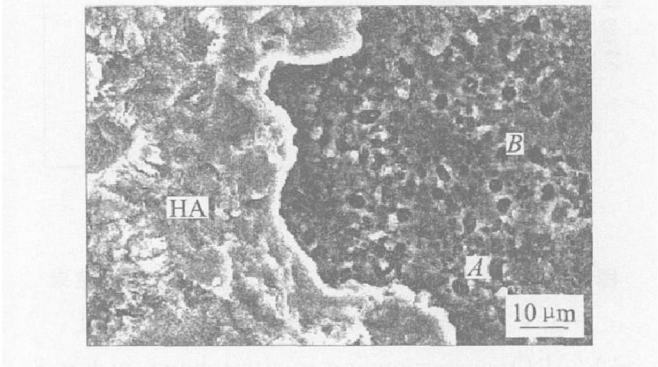


图 7 剥离后 HA/Al₂O₃ 复合生物涂层的微观形貌

Fig. 7 Microphology of HA/Al₂O₃ composite biocoating after partial exfoliation

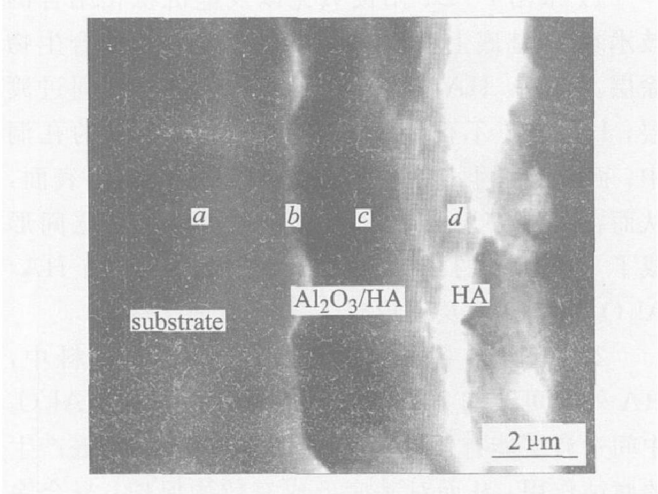


图 8 Si 基 HA/Al₂O₃ 复合生物涂层的自然断面形貌

Fig. 8 Fractured cross-section morphology of Si base HA/Al₂O₃ composite coating

图 8 中对应位置的 EDS 元素分析结果如图 9 所示。在 a 点与 b 点均检测到 Si 和 Al 元素, 即在 Si 基与阳极氧化 Al₂O₃ 界面附近 Si 和 Al 两种元素出现了相互渗透现象, 这与相关文献^[15] 结果一致。阳极氧化 Al₂O₃ 所含 Al 元素主要位于 b 点与 c 点之间, 这与上文图 6 中分析结果一致。在 d、c、b 3 点都存在 Ca、P 元素, 进一步表明 HA 不仅生长于阳极氧化 Al₂O₃ 外部, 而且在阳极氧化 Al₂O₃ 孔洞内亦沉积有一定量的 HA。根据以上分析结果, 可标出基底 Si、HA/Al₂O₃ 中间过渡层以及 HA 外层的相对位置 (见图 9)。

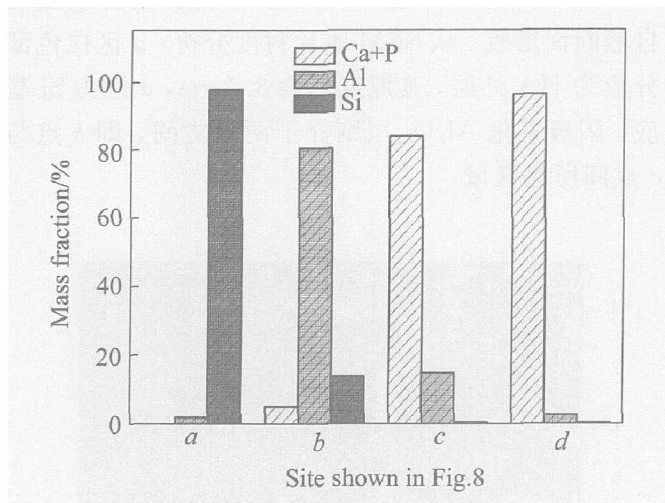


图 9 对应图 8 中所标记位置的 EDS 元素分析结果

Fig. 9 EDS element analysis results of HA/ Al_2O_3 corresponding to sites shown in Fig. 8

3 结论

1) 采用 PVD、阳极氧化以及电沉积相结合的技术在 Si 基底上成功制备了 HA/ Al_2O_3 复合生物涂层。其中, HA 为外层, HA/ Al_2O_3 为中间过渡层, HA 不仅沉积于阳极氧化 Al_2O_3 的孔洞中, 而且外延生长并覆盖在阳极氧化 Al_2O_3 表面, 从而在 HA 外层与 HA/ Al_2O_3 中间过渡层之间形成了 T 形分布的结构特征, 即在 HA 外层与 HA/ Al_2O_3 中间过渡层间形成了 T 形界面结构。

2) 在所制备的 HA/ Al_2O_3 -Si 复合材料中, HA 外层可改善复合材料的生物活性, HA/ Al_2O_3 中间过渡层能有效地避免因体液渗透而对基底产生的腐蚀作用, 从而对基底形成有效的保护。复合涂层中 HA 外层与中间过渡层所形成的 T 形界面结构有助于提高生物活性 HA 外层与中间过渡层间的结合强度; HA/ Al_2O_3 中间过渡层因直接由铝膜阳极氧化生长在 Al-Ti 复合基底上, 因而中间过渡层与基底间具有较强的界面结合强度, 可有效避免生物活性涂层的剥离。

REFERENCES

- [1] Hench L. Bioceramics: from concept to clinic[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74: 1485-1510.
- [2] Kim H. Bioactive ceramics—challenges and perspectives [J]. J Ceram Soc Jpn, 2001, 109(4): S49-S57.
- [3] Dubok V. Bioceramics—yesterday, today, tomorrow [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2000, 39 (7-8): 381-394.
- [4] Ishizawa H, Fujino M, Ogino M. Histomorphometric evaluation of thin hydroxyapatite layer formed through anodization followed by hydrothermal treatment bioceramics[A]. Proceedings of the 9th International Symposium on Ceramics in Medicine[C]. Otsu: Pergamon Press, 1996. 289-292.
- [5] Fathi M, Salehi M, Saatchi A, et al. In vitro corrosion behavior of bioceramic, metallic, and bioceramic-metallic coated stainless steel dental implants [J]. Dental Materials, 2003, 19: 188-198.
- [6] Chung R, Hsieh M, Panda R, et al. Hydroxyapatite layers deposited from aqueous solutions on hydrophilic silicon substrate[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 165: 194-200.
- [7] Chen S, Zhu Z, Zhu J, et al. Hydroxyapatite coating on porous silicon substrate obtained by precipitation process[J]. Applied Surface Science, 2004, 230: 418-424.
- [8] Liu X, Fu R, Poon R, et al. Biomimetic growth of apatite on hydrogen implanted silicon[J]. Biomaterials, 2004, 25: 5575-5581.
- [9] 何莉萍, 吴振军, 陈宗璋. Al-Ti 基体上纳米网状钙磷陶瓷/多孔 Al_2O_3 生物复合涂层的原位生长[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14 (3): 460-464.
HE Lirping, WU Zhenjun, CHEN Zongzhang. In situ growth of nanometric network calcium phosphate/porous Al_2O_3 biocomposite coating on Al-Ti substrate [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14 (3): 460-464.
- [10] He L P, Mai Y W, Chen Z Z. Fabrication and Characterization of nanometer CaP (aggregate)/ Al_2O_3 composite coating on titanium[J]. Mater Sci Eng A, 2004, A367: 51-56.
- [11] He L, Mai Y, Chen Z. Effects of anodization on CaP/ Al_2O_3 -Ti nanometer biocomposites [J]. Nanotechnology, 2004, 15 (11): 1465-1471.
- [12] Patermarakis G, Moussoutzanis K. Mathematical models for the anodization conditions and structural features of porous anodic Al_2O_3 films on aluminum [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142: 737-743.
- [13] Hideki M. Electrochemical deposition of calcium deficient apatite on stainless steel substrate[J]. J Ceram Soc Jpn, 1993, 101: 737-739.
- [14] Rory M, James C, Stephanie E, et al. Rietveld refinements and spectroscopic studies of the Ca-deficient apatite[J]. Biomaterials, 2005, 26: 1317-1327.
- [15] Rahab H, Keffous A, Menari H, et al. Surface barrier detectors using aluminum on n- and p-type silicon for α -spectroscopy [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2001, 459: 200-205.