

文章编号: 1004-0609(2005)10-1572-05

含钙阳极氧化铝的制备及其体外性能^①

吴振军¹, 何莉萍², 陈宗璋¹

(1. 湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082; 2. 湖南大学 机械与汽车工程学院, 长沙 410082)

摘 要: 通过阳极氧化与电化学沉积复合制备方法获得了含钙阳极氧化铝膜。采用扫描电镜和电子能谱仪分别研究了不同条件制备的含钙阳极氧化铝膜的形貌与元素组成; 采用等离子体原子发射光谱仪、pH 计和 X 射线衍射仪研究了含钙阳极氧化铝膜在模拟体液中的化学稳定性与诱导行为。结果表明: 当钙盐浓度为 10 g/L 时, 采用不同电化学沉积电压, 含钙阳极氧化铝膜的钙含量约在 1%~10% 间变化; 含钙阳极氧化铝膜在模拟体液中稳定性很好, 并能诱导骨状磷灰石的生成。

关键词: 阳极氧化铝; 电化学沉积; 模拟体液; 体外性能; 磷灰石

中图分类号: TQ 174.7; O 611.4

文献标识码: A

Fabrication and in vitro performance of anodic alumina containing calcium

WU Zhen-jun¹, HE Li-ping², CHEN Zong-zhang²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering,
Hunan University, Changsha 410082, China;

2. College of Mechanical and Automotive Engineering,
Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Anodic alumina containing calcium (AACC) was prepared by a joint method of anodization and electrodeposition. The morphology and composition of AACC were studied by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometry (EDS), respectively. The chemical stability and induction ability of AACC in a simulated body fluid (SBF) were also investigated by inductively coupled plasma/atomic emission spectroscopy (ICP/AES), pH meter and X-ray diffractometry (XRD). The results show that the calcium content in anodic alumina varies with electrodeposition voltage within a range 1%~10% in 10 g/L calcium salt solution. The as-prepared AACC exhibits high chemical stability and can induce the formation of bone-like apatite in SBF.

Key words: anodic alumina; electrodeposition; simulated body fluid; in vitro performance; apatite

多孔阳极氧化铝因其表面具有蜂窝多孔的独特结构, 并具有较优的耐磨防蚀性能, 已在纳米物质(粒、线、管等)合成、微反应、电介质、表面修饰及腐蚀防护等^[1-7]领域获得了广泛的应用。

正是基于阳极氧化铝的多孔网状结构、耐磨损、耐腐蚀性能和比磷灰石更接近于医用金属的热

膨胀系数, 在先前的研究工作中作者已制备了以阳极氧化铝膜为中间过渡层的复合生物涂层, 即在硬组织医用金属表面沉积一层纯铝膜, 通过阳极氧化、水热处理使其转变为 CaP/Al₂O₃ 生物复合涂层, 阳极氧化 Al₂O₃ 中间层与 CaP 表层之间具有镶嵌式界面结构, 有助于提高生物涂层与基底金属间

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50472031)

收稿日期: 2005-04-01; 修订日期: 2005-05-27

作者简介: 吴振军(1978-), 男, 博士研究生

通讯作者: 何莉萍, 教授; 电话: 0731-8823863; E-mail: wooawt@hotmail.com

的结合强度, 并可能防止体液对金属的侵蚀, 阳极氧化 Al_2O_3 在医用金属的表面生物学与力学改性方面体现出一定的应用价值^[8-11]。但由于 Al_2O_3 在体液环境中其表面所形成的 $\text{Al}-\text{OH}$ 基团带正电, 不能诱导新骨的形成^[12], 本身不具有诱导磷灰石生成的能力, 呈生物惰性, 从而限制其作为硬组织植入材料的应用领域。

本文作者探索了一种新的对阳极氧化铝实现表面生物学改性的方法, 即通过电化学法在阳极氧化铝的孔洞与表面沉积钙盐, 使其转变为含钙阳极氧化铝膜(AACC), 研究了电化学沉积条件对 AACC 膜表面形貌与钙元素沉积量的影响, 并考察了 AACC 的体外性能。

1 实验

1.1 含钙阳极氧化铝膜(AACC)的制备与表征

将剪取的铝片(20 mm × 10 mm × 0.1 mm, 纯度 99.95%) 先后进行丙酮超声清洗、热碱去油、酸中和、去离子水超声清洗后, 室温干燥。经过预处理的铝片在 100 g/L 的 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 溶液中于 60 V 直流恒压阳极氧化, 氧化温度 25.5 ℃, 时间 30 min, 钛钢为阴极。

以经阳极氧化的铝片为阴极, 石墨为阳极, 在含 Ca^{2+} 溶液中进行电化学沉积。电化学沉积条件为: 直流恒压 6~12 V, 钙盐浓度 10 g/L, 时间 10 min, 室温搅拌。

用扫描电镜(SEM, JSM - 5600, 20 kV) 观察 AACC 膜的形貌, 能谱仪(EDS, JEOL - 5600) 测定 AACC 膜中钙元素含量。

1.2 AACC膜的体外性能分析

采用模拟体液(SBF) 浸泡法研究 AACC 膜的体外性能。SBF 由分析纯试剂溶于去离子水配制, 45 mmol/L $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ 和 1.0 mol/L HCl 作为缓冲溶液调节 pH 值, 实验温度维持在 (37.0 ± 0.5) ℃, SBF 与人体血浆成分见表 1。

AACC 膜的体外稳定性: 不更换 SBF 溶液, 采用精密数字 pH 计(PHS - 3C, 上海) 测定 SBF 的 pH 值变化, 等离子原子发射光谱仪(ICP/AES, PS - 6) 测定 SBF 中 Ca、P 元素浓度的变化。

AACC 膜的诱导能力: 每 2 d 更换一次 SBF 溶液, 采用扫描电镜(SEM, JSM - 5600, 20 kV) 观察 AACC 膜在 SBF 中浸泡后的表面形貌, 采用 X 射线衍射仪(XRD, Siemens D5000, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda =$

表 1 SBF 与人体血浆的化学成分

Table 1 Chemical compositions of SBF and human blood plasma (mmol/L)

Ion	SBF	Blood plasma
Na^+	142	142
K^+	5.0	5.0
Ca^{2+}	2.5	2.5
Mg^{2+}	1.5	1.5
HCO_3^-	4.2	27.0
HPO_4^{2-}	1.0	1.0
SO_4^{2-}	0.50	0.50
pH	7.40	7.40

0.154 056 nm) 表征 AACC 膜表面的物相组成。

2 结果与讨论

2.1 含钙阳极氧化铝膜(AACC)的形貌与组成

图 1 所示为铝片 60 V 恒压氧化时电流密度随时间的变化。从图中可知, 电流密度经历了先短时间内急剧下降、然后回升至一极大值、最后再小幅降低直到基本稳定 3 个连续阶段, 它们分别对应致密阳极氧化铝的快速形成、多孔阳极氧化铝的初步形成和进一步发展阶段。与在硫酸、草酸、磷酸等酸性介质中生成的阳极氧化铝膜相比, 碱性介质中阳极氧化铝膜虽然孔径不是很均一(非规整表面形貌), 但其孔径相对较大, 而且既耐酸, 又具有较优的抗碱蚀能力^[13], 考虑到人体体液的弱碱性, 碱性阳极氧化铝可能具有更强的应用优势。

图 2 所示为不同电压下电化学沉积电流密度随时间的变化。随着电化学沉积的进行, 电流密度均

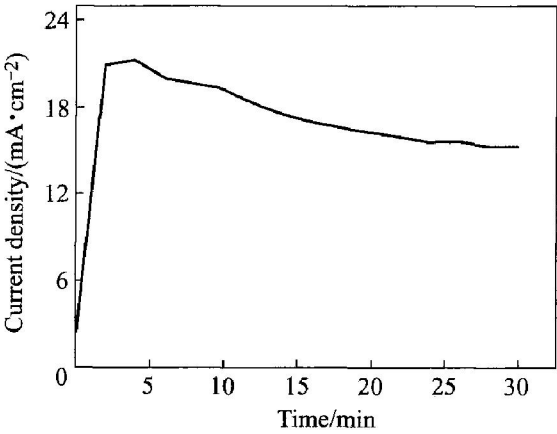


图 1 60 V 恒压铝的阳极氧化行为曲线

Fig. 1 Anodic behavior curve of Al in 100 g/L Na_3PO_4 electrolyte at 60 V

出现一定程度的下降, 这表明有钙盐沉积在阳极氧化铝的孔洞中, 造成阳极氧化铝膜电阻增加, 导电性下降。从图 3 可清楚地观察到在阳极氧化铝膜孔

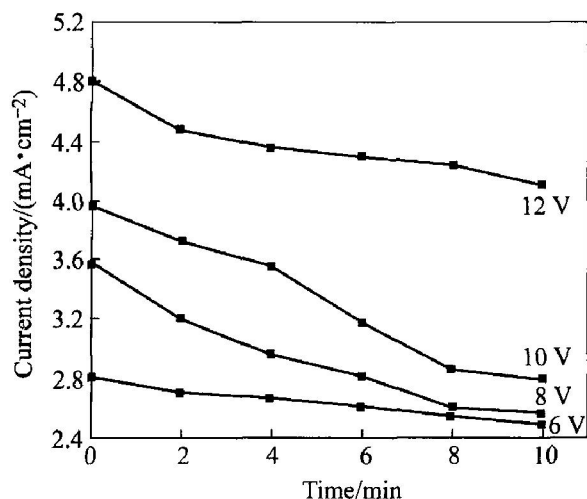


图 2 不同电压下的电化学沉积行为曲线

Fig. 2 Electrolytic deposition behavior curves of calcium salt at different cell voltages

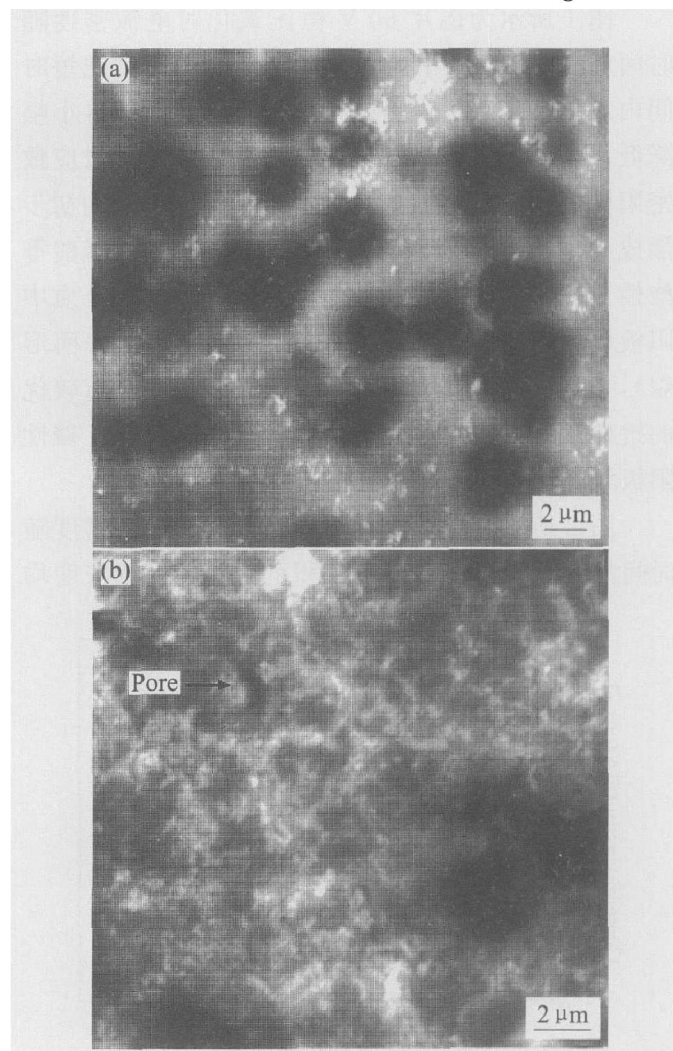


图 3 不同电压下电化学沉积制备 AACC 膜的表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of AACC films prepared at 6 V (a) and 12 V (b)

洞及表面所沉积的物质。当沉积电压较高时, 阳极氧化铝膜的孔洞则几乎被沉积物完全覆盖, 由于此时电流密度相对较大, 还可从沉积物上看到因阴极氢气析出所形成的气孔(图 3(b))。

图 4 所示为不同电解电压下阳极氧化铝膜表面 Ca 含量(摩尔分数)的变化。由图可知, 电解质浓度一定时, 阳极氧化铝膜表面沉积的钙含量随电解电压的升高而增加, 这与图 3 所示高电压比低电压沉积物更多相一致。

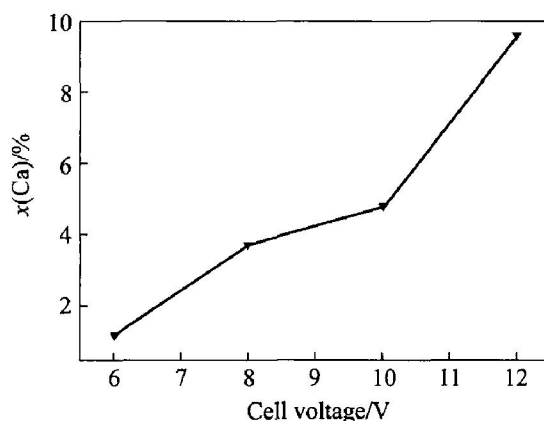


图 4 不同电压下 AACC 膜中钙含量的变化

Fig. 4 Variation of calcium content in AACC films prepared at different cell voltages

2.2 含钙阳极氧化铝膜(AACC)的体外性能

2.2.1 AACC 膜的稳定性

以 6 V 和 12 V 直流恒压制备的 AACC 膜为研究对象, 图 5 和图 6 所示分别为 SBF 中 Ca、P 含量及其 pH 值随样品浸泡时间的变化。从图 5 可知, 随着浸泡时间的延长, SBF 中的 Ca、P 含量均呈下

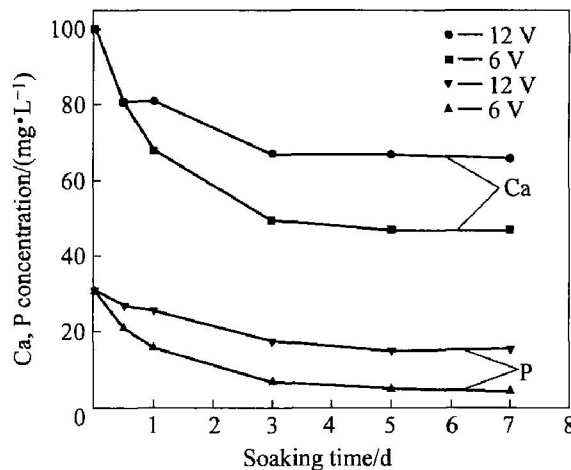


图 5 SBF 中 Ca、P 浓度随浸泡时间的变化

Fig. 5 Variations of Ca and P concentrations in SBF with soaking time

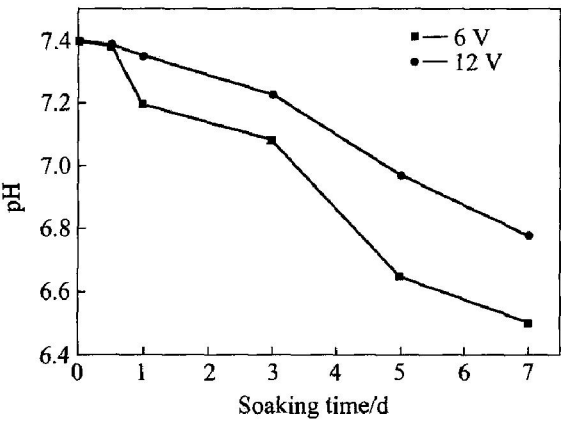


图 6 SBF 的 pH 值随浸泡时间的变化

Fig. 6 Variations of SBF pH value with soaking time

降趋势, 即有 Ca 和 P 沉积到 AACC 膜表面; 此外, 通过 ICP/AES 未检测到 SBF 中含有 Al 元素, 这表明阳极氧化铝亦未在 SBF 中发生化学溶解。由此可知, AACC 膜在所配制的 SBF 中具有较优的稳定性。

浸泡过程中 SBF 的 pH 值不断下降, 即其碱性降低, 这可能是由于 Ca 和 P 元素沉积到 AACC 膜表面时要消耗 SBF 中的部分 OH^- 以形成骨类磷灰石, 从而造成 SBF 中的 OH^- 浓度减小。根据图 5 给出的数据计算可知, 沉积到 AACC 膜表面的 Ca/P 比分别为 1.56(6 V) 和 1.68(12 V), 与骨类磷灰石中的 Ca/P 比相近^[14]。

2.2.2 磷灰石在 AACC 膜表面的诱导生长

图 7 所示为 6 V 恒压条件下制备的 AACC 膜

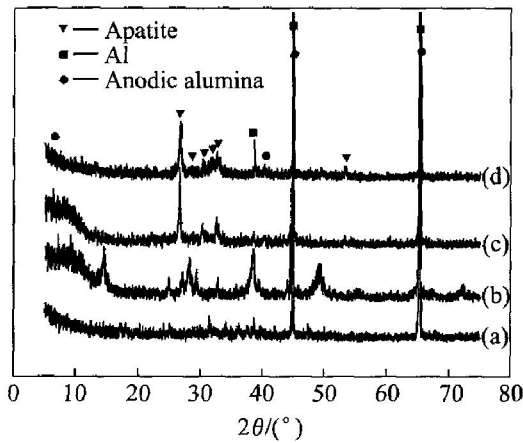


图 7 SBF 中不同浸泡条件下 AACC 膜的 X 射线衍射谱

Fig. 7 XRD patterns of AACC films soaking in SBF under different conditions

(a) —0 d; (b) —7 d without SBF renewal; (c) —3 d; (d) —7 d with SBF renewal every two days

在 SBF 中浸泡不同时间后的物相组成, 作为对照, 在未更新 SBF 中一直浸泡 7 d 的 AACC 膜的 X 射线衍射谱也列于图 7 中(图 7(b))。由图可知, 在定期更新的 SBF 中浸泡 3 d 后, X 射线衍射谱中即出现明显的磷灰石衍射峰, 表明在较短时间内有磷灰石矿化沉积在 AACC 膜表面; 当 SBF 未定期更新时, 沉积物峰明显宽化并出现少量其它 CaP 相杂峰。

图 8 所示为 AACC 膜在 SBF 中以不同方式和时间浸泡后相应的表面形貌。与通常仿生成核得到球型颗粒不同(图 8(b)、8(c)), 除少量小颗粒外,

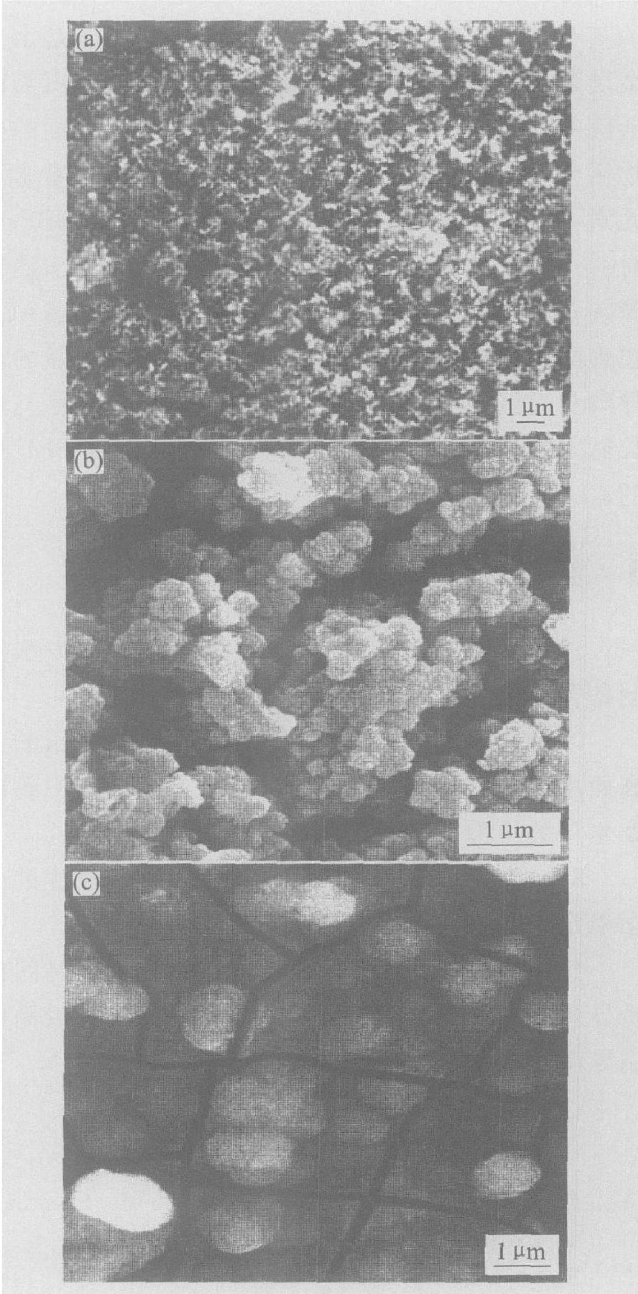


图 8 不同浸泡条件下 AACC 膜的表面形貌

Fig. 8 Surface morphologies of AACC films soaking in SBF under different conditions

(a) —7 d without SBF renewal; (b), (c) —3 d, 7 d with SBF renewal every two days, respectively

图8(a)中大部分沉积物按一定方向生长形成丝网状结构,这可能是因为 SBF 未更新,溶液中不断减少的Ca、P含量不足以使矿化沉积后期磷灰石晶核进一步长大,导致沉积物结晶性较低或形核晶体尺寸较小,这与其宽化的X射线衍射峰(图7(b))相吻合。图8(c)中的龟裂可能是由于 SBF 不含胶原等有机组分、诱导沉积磷灰石涂层厚度较大以及涂层干燥时缩水所致;而在真实体液中,胶原等有机成分的存在完全可避免这种龟裂的形成。

已有研究^[15]表明,通过离子注入使医用金属表面富含钙元素,在体液环境中浸泡时能促进骨状磷灰石在医用金属表面的矿化沉积,这可能是由于金属表层的钙元素能部分转变为磷灰石形核所需的活性中心,即 Ca^{2+} ,从而实现了医用金属表面的生物活化改性。同样,所制备的 AACC 膜表面富含钙元素,当浸泡于对磷灰石为过饱和溶液的 SBF 中时^[16],表面所富含的钙元素将作为活性中心,诱导磷灰石在 AACC 膜表面迅速形核、生长,即 AACC 膜表面的形核活性基团 Ca^{2+} 使其表现出较强的诱导磷灰石沉积的能力。由于磷灰石的快速形核与生长需不断消耗 SBF 中的 Ca^{2+} ,故浸泡期间 SBF 中的 Ca^{2+} 浓度呈下降趋势。

3 结论

1) 采用阳极氧化与电化学沉积结合的方法能制备含钙阳极氧化铝膜(AACC)。

2) AACC 膜中钙含量随电化学沉积电压的升高而增加,当电压为 6~12 V 时, AACC 膜中钙的摩尔分数约为 1%~10%。

3) AACC 膜在所制备的 SBF 中具有较优的化学稳定性。

4) 保持 SBF 更新时, AACC 膜能在短时间内诱导骨状磷灰石的形核与生长,其表面具有较高的诱导沉积活性。

REFERENCES

- [1] Martin C. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach[J]. *Science*, 1994, 266: 1961-1966.
- [2] Routkevitch D, Bigioni T, Moskovits M, et al. Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates[J]. *J Phys Chem*, 1996, 100: 14037-14047.
- [3] Mozalev A, Magaino S, Imai H. The formation of nanoporous membranes from anodically oxidized aluminium and their application to Li rechargeable batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(18): 2825-2834.
- [4] Lazarouk S, Katsouba S, Demianovich A, et al. Reliability of built in aluminum interconnection with low- ϵ dielectric based on porous anodic alumina[J]. *Solid State Electronics*, 2000, 44(5): 815-818.
- [5] Paternarakis G, Moussoutzanis K, Chandrinou J. Preparation of ultraactive alumina of designed porous structure by successive hydrothermal and thermal treatments of porous anodic Al_2O_3 films[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 180(1-2): 345-358.
- [6] Grubbs C. Anodizing of aluminum[J]. *Metal Finishing: Guidebook and Directory Issue*, 1999, 97(1): 480-496.
- [7] Inoue S, Chu S Z, Wada K, et al. New roots to formation of nanostructures on glass surface through anodic oxidation of sputtered aluminum[J]. *Sci Tech of Adv Mater*, 2003, 4: 269-76.
- [8] He L, Mai Y, Chen Z. Fabrication and characterization of nanometer CaP (aggregate)/ Al_2O_3 composite coating on titanium[J]. *Mater Sci Eng A*, 2004, A367(1-2): 51-56.
- [9] He L, Mai Y, Chen Z. Effects of anodization on CaP/ Al_2O_3 -Ti nanometer biocomposites[J]. *Nanotechnology*, 2004, 15(11): 1465-1471.
- [10] 何莉萍, 吴振军, 陈宗璋. AlTi 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 AlTi substrate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(3): 460-464.
- [11] 吴振军, 何莉萍, 陈宗璋. 两步电化学法制备 HA/ Al_2O_3 复合生物涂层的研究[J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(2): 230-234.
WU Zhenjun, HE Lirping, CHEN Zongzhang. Studies on hydroxyapatite/ Al_2O_3 composite biocoating fabricated by a two-step electrochemical method[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2005, 33(2): 230-234.
- [12] Kim H. Bioactive ceramics: challenges and perspectives[J]. *J Ceram Soc Jpn*, 2001, 109(4): S49-S57.
- [13] 高云震, 任继嘉, 宁福元. 铝合金表面处理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991. 55-97.
GAO Yunzhen, REN Jijia, NING Fuyuan. *Surface Treatment for Aluminum Alloys*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991. 55-97.
- [14] Posner A. The mineral of bone[J]. *Clin Orthop Relat Res*, 1985, 200: 87-89.
- [15] Weiser E, Tsyganov I, Matz W, et al. Modification of titanium by ion implantation of calcium and/or phosphorus[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 111(1): 103-109.
- [16] Abe Y, Kawashita M, Kokubo T, et al. Effects of solution on apatite formation on substrate in biomimetic process[J]. *J Ceram Soc Jpn*, 2001, 109(2): 106-109.

(编辑 陈爱华)