

医用钛表面 TiO_2 纳米管/HA 复合膜层于 Tyrode's 生理溶液中电化学腐蚀行为

孔丽丽, 林龙翔, 胡融刚, 张帆, 林昌健*

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 钛及其合金具有良好的力学性能和生物相容性, 被广泛地用作医用人工植入体。然而, 钛植入体在人体内的生理环境中必然发生腐蚀, 金属离子的溶出和积累可产生毒副作用。本文应用电化学方法对医用钛金属作表面改性, 提高其生物活性。应用 Tafel 极化曲线和电化学阻抗 (EIS) 研究其耐蚀性能及腐蚀电化学行为。结果表明, 在钛基 TiO_2 纳米管阵列膜层上沉积构筑 HA 涂层之后, 由于表面阻挡层的强化, TiO_2 涂层在 Tyrode's 生理溶液中的耐蚀性有所提高。

关键词: 医用植入体; 生理腐蚀; 钛; TiO_2 纳米管阵列; 羟基磷灰石; 电沉积

中图分类号: O646

文献标识码: A

在生物医用金属材料中, 钛及其合金凭借其良好的力学性能和生物相容性, 已被广泛用作医用内植物材料, 如人工关节、骨创伤产品、牙种植体、牙矫形线、介入性心血管支架等。然而, 金属植入材料进入人体后, 在人体内复杂的化学和生物环境中, 必然发生电化学腐蚀, 造成金属离子的溶出和积累, 可导致毒副作用。在临床应用中, 腐蚀已成为金属植入材料面临的主要问题之一。如何减少腐蚀释放出的金属离子, 减少毒副作用一直是人们致力研究的重点。研究者们发展了各种表面改性技术, 以提高材料的耐腐蚀性^[1-9]。羟基磷灰石 (HA, Hydroxyapatite) 是自然骨组织最主要的无机组分, 其生物性能优异, 具有激励或者诱导骨组织生长并与骨组织形成骨性结合的能力。发展钛基 HA 涂层生物复合材料可使材料兼具金属材料的高强度高韧性和 HA 优异的生物性能, 但有关它的耐腐蚀性能以及腐蚀机理仍亟待深入探索。本文首先采用电化学阳极氧化法在纯钛基体表面构筑 TiO_2 纳米管阵列膜层, 而后于该阵列膜表面定向电沉积纳米 HA 膜层, 研究这一钛基 HA 涂层生物复合材料在人工模拟体液 (Tyrode's 生理溶液) 中的耐腐蚀性能和耐蚀机理。

1 实验

1.1 TiO_2 纳米管阵列的制备

取商业纯钛板 (10 mm × 10 mm × 2 mm) 依次用 400 #、600 #、800 #、1200 #、1500 # 碳化硅砂纸逐级打磨至表面无划痕, 再分别在丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗 10 min, 晾干备用。以预处理的钛板为阳极, 铂片为阴极, 在室温 20 V 电压下电化学阳极氧化^[10], 电解液为含有 0.12 mol/L NaF 的 0.5 mol/L H_3PO_4 溶液, 时间 45 min, 之后用大量去离子水冲洗样品以去除残留电解液, 所得样品记为 TiO_2/Ti 。阳极氧化后的样品立即继续下一步的钙磷盐膜层的电沉积。

1.2 钙磷盐膜层的电化学沉积

以上述表面构筑了 TiO_2 纳米管阵列的 TiO_2/Ti 作工作电极 (阴极), 铂电极为辅助电极 (阳极), 电解液组成为 2.5×10^{-3} mol/L CaCl_2 、 1.67×10^{-3} mol/L $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 0.15 mol/L NaCl, 另加 0.05 mol/L Tris [三 (羟甲基) 氨基甲烷, Tris (hydroxymethyl)-amino-methane] 经盐酸调节溶液 pH 至 7.2, 在 80 °C 下分两步进行电化学沉积: 首先在电流密度 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 下保持 10 s, 然后脉冲到阴极电流

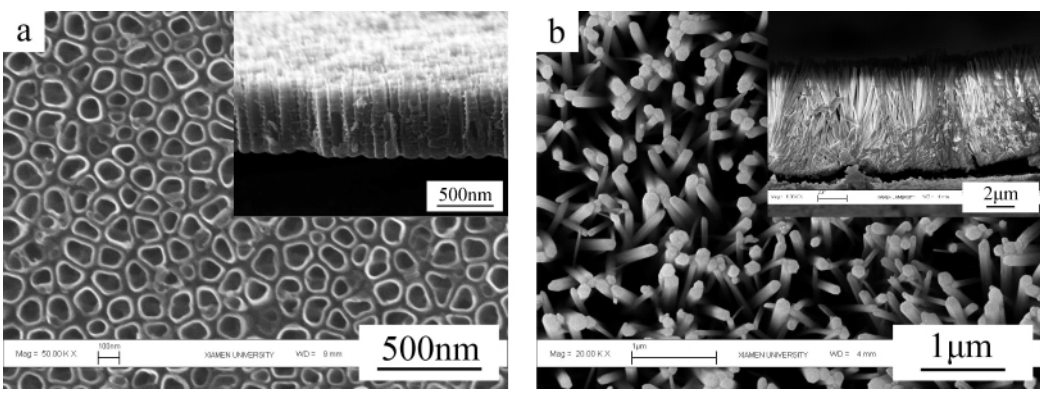


图 1 TiO₂ 纳米管阵列膜层 (a) 和 HA 膜层(b) 表面的 SEM 照片 ,插图各为其横截面形貌
Fig.1 SEM top-view and cross-sectional (inset) images of the TiO₂ nanotubes arrays (a) and the HA coating (b)

密度(j) 10 mA/cm² ,停留 0.2 s ,如此脉冲循环 100 圈;接着再于阴极电流密度 10 mA/cm² 下恒流电沉积 4000 s. 以上过程由 Autolab PGSTAT 30 电化学工作站控制沉积电流和时间沉积等参数. 所得样品记为 HA/TiO₂/Ti.

1.3 涂层的耐腐蚀性能测试

使用 Autolab 电化学工作站 ,三电极系统 ,参比电极和辅助电极分别为饱和甘汞电极 (SCE) 和铂电极. 工作电极为纯 Ti 电极 ,TiO₂/Ti 或 HA/TiO₂/Ti 复合涂层电极 ,各电极表面均用指甲油涂覆封装只留出一定面积的工作面. Tafel 极化曲线测试是在开路电位 ± 120 mV 区间动电位极化 ,扫描速率 0.167 mV \cdot s⁻¹ ;交流阻抗谱频率范围 10⁴ ~ 10⁻² Hz ,扰动电压 10 mV. 实验介质为人工模拟体液 Tyrode's 生理溶液 ,组成^[11]如下: NaCl 8.00 g + KCl 0.20 g + CaCl₂ 0.20 g + NaHCO₃ 1.00 g + MgCl₂ 0.10 g + NaH₂PO₄ 0.05 g + 葡萄糖 1.00 g + H₂O 1 L (葡萄糖应在使用前临时加入) ,pH 值 7.4. 实验温度 37 $^{\circ}$ C ,由 SJH-4S 型数控精密恒温水浴锅 (宁波海曙天恒仪器厂) 控制. 所用试剂均为分析纯.

2 结果和讨论

2.1 钛基表面复合膜层的表征

图 1a 是钛基表面阳极氧化后形成的 TiO₂ 纳米管阵列膜层的表面和横截面 SEM 照片. 可看出 ,样品表面呈现出典型高度有序、排列规整的 TiO₂ 纳米管阵列结构^[12-13] ,管径为 80 ~ 100 nm ,管长约 650 nm ,各纳米管上下尺寸基本一致 ,其上端开口 ,下端与 Ti 基体连接 ,且该端封闭. 整个阵列膜层与 Ti 基底结合强度高 ,比表面积大.

图 1b 是在 TiO₂ 纳米管阵列表面电沉积钙磷盐膜层的表面和横截面之 SEM 照片. 如图 ,膜层由直立的 HA 六角晶棒组成 ,棒的直径约为 110 nm ,HA 膜层厚度约为 8 μ m ,结构致密. 图 2 是 HA/TiO₂/Ti 材料的 XRD 谱图. 图中除了基体 Ti 的特征衍射峰外 ,其余均为 HA 衍射峰 ,可知涂层由 HA 组成. 又因未经热处理的 TiO₂ 纳米管为无定形态^[13-14] ,所以相关谱线没有显示表征 TiO₂ 的特征峰.

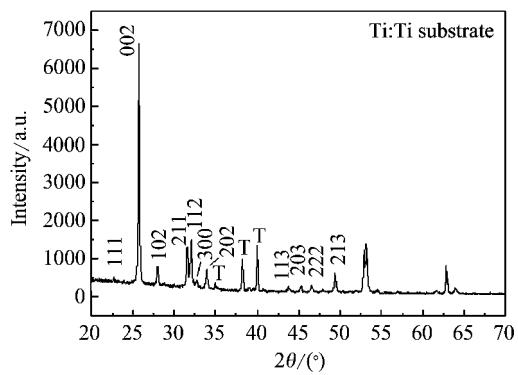


图 2 HA/TiO₂/Ti 复合膜层的 XRD 谱图
Fig.2 XRD pattern of the HA/TiO₂/Ti

2.2 钛基表面复合膜层耐腐蚀性

图 3 是纯 Ti 电极 ,TiO₂/Ti 和 HA/TiO₂/Ti 复合涂层电极在 pH = 7.4 的 Tyrode's 生理溶液中的 Tafel 极化曲线. 如图 ,未经过表面改性处理的纯 Ti 其自然腐蚀电位最高 ,为 -0.159 V (vs. SCE ,下同). 这是由于纯钛在空气中 ,表面会自然生成一层致密的 TiO₂ 氧化物膜层 ,对保持钛金属良好的耐蚀性起到十分重要的作用. 相比之下 ,TiO₂/Ti

电极的腐蚀电位最负,为 -0.279 V ,而 $\text{HA/TiO}_2/\text{Ti}$ 的自然腐蚀电位则比 TiO_2/Ti 电极正移约 60 mV . 原因即在纯 Ti 经过电化学氧化刻蚀之后,表面形成多孔纳米结构,其阻挡层薄,比空气中自然形成的 TiO_2 膜层脆弱,造成耐腐蚀性能降低. 而当 TiO_2/Ti 电极的 TiO_2 纳米管被电沉积的 HA 充填之后,继而在表面延续生长形成一层致密的 HA 涂层,则可改善该电极在 Tyrode's 模拟体液中的稳定状态. 表 1 为 3 种样品的 Tafel 曲线拟合参数. 可看出纯钛电极极化电流密度最小,极化电阻 R_p 最大,而 $\text{HA/TiO}_2/\text{Ti}$ 与 TiO_2/Ti 的极化电阻非常接近.

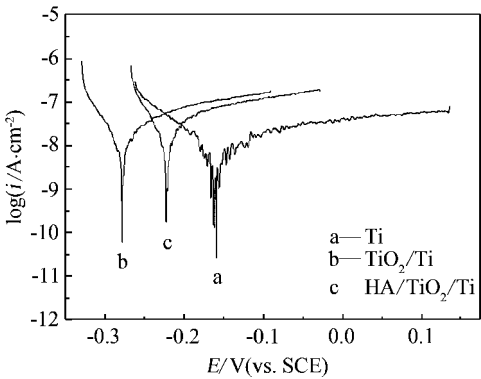


图 3 金属钛 (a), TiO_2/Ti (b) 和 $\text{HA/TiO}_2/\text{Ti}$ (c) 电极在 $\text{pH} = 7.4$ 的 Tyrode's 生理溶液中极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of the Ti (a), TiO_2/Ti (b) and $\text{HA/TiO}_2/\text{Ti}$ (c) electrodes in Tyrode's solution

图 4 为金属钛, TiO_2/Ti 和 $\text{HA/TiO}_2/\text{Ti}$ 电极在 $\text{pH} = 7.4$ 的 Tyrode's 生理溶液中电化学交流阻抗谱图,图中散点为实验值,实线为拟合值. 由 Nyquist 图 (c) 可知,未经过表面改性处理的 Ti 电极阻抗值最高,这显然与前面提到的钛可在空气中形成结构致密的氧化物膜层密切相关,也是钛金属在水溶液体系中高度稳定、耐蚀的主要原因. 经过电化学氧化,表面生成多孔纳米结构的 TiO_2 之后,其阻挡性能随之减弱,耐腐蚀性降低. 但如 TiO_2/Ti 电极的 TiO_2 多孔结构被电沉积充填了 HA 并形成膜层之后,阻抗值又会有一定的提高. 这从 Bode 模图 (a) 也可得出相同结论,即在低频区 TiO_2/Ti 和 $\text{HA/TiO}_2/\text{Ti}$ 的阻抗值均比纯 Ti 低,而 $\text{HA/TiO}_2/\text{Ti}$ 又比 TiO_2/Ti 的阻抗高. 又 Bode 相图 (b) 示出, Ti 仅有 1 个时间常数,而 TiO_2/Ti 则出现 2 个时间常数, $\text{HA/TiO}_2/\text{Ti}$ 有 3 个时间常数. 一般认为,高频区的阻抗行为乃表现电极的表面 (此处为纳米膜) 性质,而低频区阻抗则与电化学双电层及界面传荷过程有关. 依照图 5 等效电路拟合阻抗数据,结果如表 2 所列. 等效电路中, R_1 代表溶液电阻, R_2 为电荷传递电阻,其值大小反映了金属耐腐蚀性的强弱. Q_1 代表电化学双电层阻抗. 对样品 TiO_2/Ti , R_3 表示 TiO_2 膜电阻, Q_2 表示膜电容. 对样品 $\text{HA/TiO}_2/\text{Ti}$, R_3 和 R_4 分别表示 HA 膜层和 TiO_2 膜层电阻, Q_2 和 Q_3 分别表示 HA 膜层和 TiO_2 膜层的膜电容. W 表示 Warburg 阻抗,表明此时的

表 1 金属钛, TiO_2/Ti 和 $\text{HA/TiO}_2/\text{Ti}$ 在 $\text{pH} = 7.4$ 的 Tyrode's 生理溶液中 Tafel 拟合参数

Tab. 1 Corrosion fitting parameters from Tafel curves for Ti , TiO_2/Ti and $\text{HA/TiO}_2/\text{Ti}$ in Tyrode's solution

Samples	$i_{\text{corr}} / \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_p / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$b_c / \text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$	$b_a / \text{V} \cdot \text{dec}^{-1}$	$E_{\text{corr}} / \text{V (vs. SCE)}$
Ti	2.23×10^{-8}	5.42×106	0.123	0.572	-0.159
TiO_2/Ti	4.90×10^{-8}	2.46×106	0.095	0.315	-0.279
$\text{HA/TiO}_2/\text{Ti}$	5.78×10^{-8}	1.59×106	0.079	0.342	-0.223

表 2 金属钛, TiO_2/Ti 和 $\text{HA/TiO}_2/\text{Ti}$ 在 Tyrode's 生理溶液中的电化学交流阻抗等效电路拟合参数

Tab. 2 Fitting parameters of EIS using the equivalent circuits for Ti , TiO_2/Ti and $\text{HA/TiO}_2/\text{Ti}$ in Tyrode's solution

Samples	$R_1 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_1			$R_2 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$W / \Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_2		$R_3 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	Q_3			$R_4 / \Omega \cdot \text{cm}^2$
		$Y_0 / \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{S}^n$	n				$Y_0 / \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{S}^n$	n		$Y_0 / \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{S}^n$	n		
Ti	13.02	1.9×10^{-5}	0.93	3.10×10^6			-	-	-	-	-	-	-
TiO_2/Ti	9.87	7.7×10^{-5}	0.67	1.94×10^3	1.42×10^{-5}		7.84×10^{-5}	0.82	1.19×10^4	-	-	-	-
$\text{HA/TiO}_2/\text{Ti}$	15.04	8.4×10^{-5}	0.86	5.42×10^5			1.39×10^{-4}	0.84	1.60×10^4	1.64×10^{-4}	0.86	978	

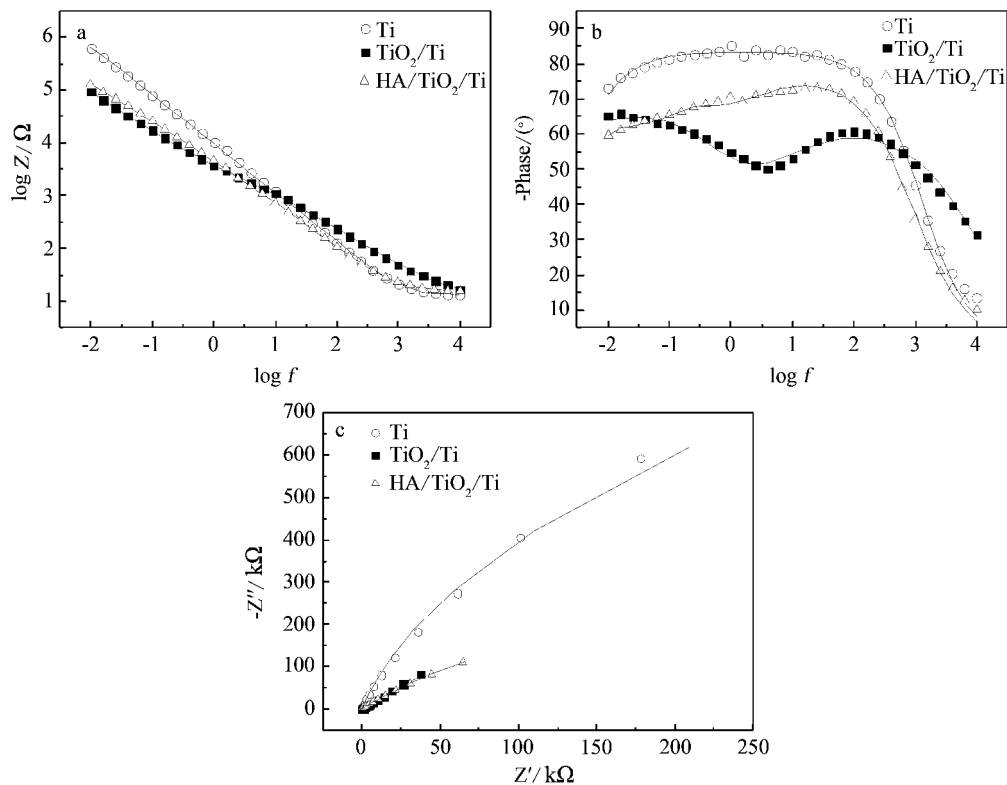


图 4 金属钛 ,TiO₂/Ti 和 HA/TiO₂/Ti 在 pH = 7.4 的 Tyrode's 生理溶液中电化学交流阻抗谱图
a. Bode 模图 b. 相角图 c. Nyquist 图

Fig.4 The EIS of Ti ,TiO₂/Ti and HA/TiO₂/Ti electrodes in Tyrode's solution
a. Bode Z modulus , b. phase angle plots , c. Nyquist plots

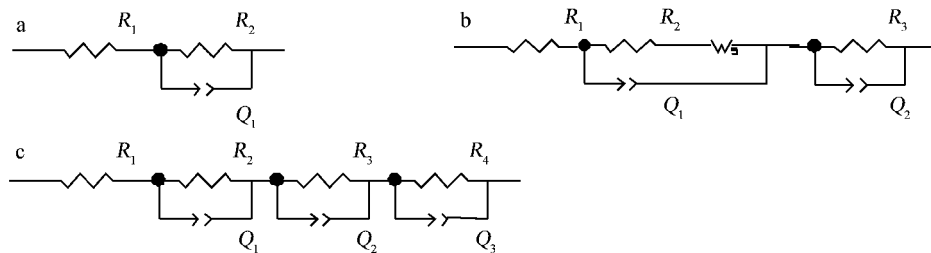


图 5 3 种样品在 Tyrode's 生理溶液中电化学交流阻抗等效电路 a. 金属钛 , b. TiO₂/Ti , c. HA/TiO₂/Ti
Fig.5 Equivalent circuits proposed for fitting EIS of the three samples in Tyrode's solution
a. Ti , b. TiO₂/Ti , c. HA/TiO₂/Ti

电极反应主要受扩散控制。从表 2 可看出 ,经电沉积 HA 后 ,TiO₂/Ti 材料的耐蚀性有所提高 ,HA /TiO₂/Ti 的电荷传递电阻 R_2 为 5.42×10^5 ,而 TiO₂/Ti 的 R_2 仅为 1.94×10^3 。电化学阻抗测量结果与 Tafel 极化曲线测量的结果一致。由此可见 ,在 TiO₂/Ti 表面电沉积纳米 HA 膜层 ,不仅可提高材料的生物相容性和生物活性 ,而且还能改善它在生理环境中的耐腐蚀性能。

3 结 论

纯 Ti 电极经过电化学氧化刻蚀后 ,表面形成多孔纳米结构 ,由于阻挡层减薄 ,比在空气中形成的 TiO₂ 膜层脆弱 ,造成耐腐蚀性能降低。如于 TiO₂/Ti 电极上电沉积 HA ,使其表面生长一层致密的 HA 涂层 ,便可明显改善 TiO₂/Ti 电极在 Tyrode's 模拟体液中的稳定状态及耐腐蚀性能。

参考文献 (References) :

[1] Thair L ,Mudali U K ,Bhuvaneshwaran N ,et al. Nitrogen ion implantation and in vitro corrosion behavior of as-

- cast Ti-6Al-7Nb alloy [J]. Corrosion Science ,2002 ,44 (11) :2439-2457.
- [2] Coelho P G ,de Assis S L ,Costa I ,et al. Corrosion resistance evaluation of a Ca-and P-based bioceramic thin coating in Ti-6Al-4V [J]. Journal of Materials Science-Materials in Medicine ,2009 ,20(1) :215-222.
- [3] Pan J ,Leygraf C ,Thierry D ,et al. Corrosion resistance for biomaterial applications of TiO₂ films deposited on titanium and stainless steel by ion-beam-assisted sputtering [J]. Journal of Biomedical Materials Research ,1997 ,35(3) :309-318.
- [4] Aparicio C ,Gil F J ,Fonseca C ,et al. Corrosion behaviour of commercially pure titanium shot blasted with different materials and sizes of shot particles for dental implant applications [J]. Biomaterials ,2003 ,24(2) :263-273.
- [5] Fadl-Allah S A ,El-Sherief R M ,Badawy W A. Electrochemical formation and characterization of porous titania (TiO₂) films on Ti [J]. Journal of Applied Electrochemistry ,2008 ,38(10) :1459-1466.
- [6] Hoche H ,Scheerer H ,Probst D ,et al. Development of a plasma surface treatment for magnesium alloys to ensure sufficient wear and corrosion resistance [J]. Surface and Coatings Technology ,2003 ,174:1018-1023.
- [7] Yildiz F ,Yetim A F ,Alsaran A ,et al. Wear and corrosion behaviour of various surface treated medical grade titanium alloy in bio-simulated environment [J]. Wear ,2009 ,267(5/8) :695-701.
- [8] Nie X ,Leyland A ,Matthews A. Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO₂ coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis [J]. Surface and Coatings Technology ,2000 ,125(1/3) :407-414.
- [9] Kim H W ,Koh Y H ,Li L H ,et al. Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method [J]. Biomaterials ,2004 ,25(13) :2533-2538.
- [10] Kar A ,Raja K S ,Misra M. Electrodeposition of hydroxyapatite onto nanotubular TiO₂ for implant applications [J]. Surface and Coatings Technology ,2006 ,201(6) :3723-3731.
- [11] Xie J T (解景田) ,Zhao J (赵静). Experimental physiology [M]. Beijing: Higher Education Press ,2002:210.
- [12] Gong D ,Grimes C A ,Varghese O K. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation [J]. Journal of Materials Research ,2001 ,16(12) :3331-3334.
- [13] Lai Y K (赖跃坤) ,Sun L (孙岚) ,Zuo J (左娟) ,et al. Electrochemical fabrication and formation mechanism of TiO₂ nanotube arrays on metallic titanium surface [J]. Acta Physico-chemica Sinica (物理化学学报) ,2004 ,20(9) :1063-1066.
- [14] Macak J M ,Gong B G ,Hueppe M ,et al. Filling of TiO₂ nanotubes by self-doping and electrodeposition [J]. Advanced Materials ,2007 ,19(19) :3027-3031.

Electrochemical Corrosion Behavior of TiO₂ /HA Composite Coating on Medical Titanium in Tyrode's Physiological Solution

KONG Li-li , LIN Long-xiang , HU Rong-gang , ZHANG Fan , LIN Chang-jian*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry ,
College of Chemistry and Chemical Engineering ,Xiamen University ,Xiamen 361005 ,Fujian ,China)

Abstract: Titanium and its alloys have been widely used as medical implant materials because of their good mechanical properties and biocompatibility. However the physiological corrosion of metal will release metal ions resulting in toxic and side effects. In this paper in order to improve the corrosion resistance of titanium and to enhance its bioactivity and osseointegration the surface modification of titanium were performed. Using electrochemical methods Tafel polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were applied to study the electrochemical corrosion behavior of TiO₂/HA composite coating. It is indicated that the corrosion resistance of the prepared TiO₂/Ti material in Tyrode's physiological solution is improved because of the enhanced surface barrier.

Key words: medical implant materials; physiological corrosion; titanium; TiO₂ nanotube arrays; electrodeposition