



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110013565 A

(43)申请公布日 2019.07.16

(21)申请号 201910249191.8

B82Y 40/00(2011.01)

(22)申请日 2019.03.29

(71)申请人 西安理工大学

地址 710048 陕西省西安市金花南路5号

(72)发明人 汤玉斐 吴聪 赵康 王田

茹兴博 毛博博

(74)专利代理机构 西安弘理专利事务所 61214

代理人 谈耀文

(51)Int.Cl.

A61L 27/06(2006.01)

A61L 27/30(2006.01)

A61L 27/50(2006.01)

A61L 27/32(2006.01)

C25D 11/26(2006.01)

C25D 9/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种钛合金表面生物压电涂层的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种钛合金表面生物压电涂层的制备方法,采用阳极氧化结合水热反应法,在钛合金表面制备出钙钛矿结构纳米管涂层,并在钙钛矿结构纳米管涂层中复合羟基磷灰石,即可在钛合金表面形成生物压电涂层。本发明制备出的钛合金表面生物压电涂层既具有促进成骨分化的压电效应,同时又兼具优良的生物活性,能够有效的加快骨修复进程缩短治疗周期,并能和植入体附近组织形成有效的骨性结合,降低松动的发生风险。

1. 一种钛合金表面生物压电涂层的制备方法,其特征在于,采用阳极氧化结合水热反应法,在钛合金表面制备出钙钛矿结构纳米管涂层,并在钙钛矿结构纳米管涂层中复合羟基磷灰石,即可在钛合金表面形成生物压电涂层。

2. 如权利要求1所述的钛合金表面生物压电涂层的制备方法,其特征在于,具体按照以下步骤实施:

步骤1: 钛合金处理

将钛合金表面打磨至镜面;然后放入化学抛光液中进行抛光处理;

步骤2: 钛合金表面制备二氧化钛纳米管涂层

将氟化铵、水按一定比例加入乙二醇中搅拌均匀,得到澄清透明的电解液;以铂片为阴极,步骤1处理后的钛合金为阳极,固定阳极和阴极之间的距离,控制阳极氧化电压、阳极氧化时间,使钛合金发生阳极氧化反应;反应完成后,将生成物取出,对其进行清洗,然后进行退火处理,即可在钛合金表面形成二氧化钛纳米管涂层;

步骤3: 二氧化钛纳米管涂层转换为钙钛矿结构纳米管涂层

将步骤2制备的表面形成二氧化钛纳米管涂层的钛合金与氢氧化物水溶液进行水热反应;反应完成后,将生成物取出,对其进行清洗;即可将二氧化钛纳米管涂层转换成钙钛矿结构纳米管涂层;其中,氢氧化物中的阳离子为2价阳离子;

步骤4: 钙钛矿结构纳米管涂层中复合羟基磷灰石

以步骤3得到的表面转换成钙钛矿结构纳米管涂层的钛合金为阴极,铂片为阳极,模拟体液为电解液,采用恒电流法,钛合金表面钙钛矿结构纳米管涂层进行电化学沉积反应;反应完成后,将生成物取出,对其进行清洗,即可在钛合金表面形成生物压电涂层。

3. 如权利要求2所述的钛合金表面生物压电涂层的制备方法,其特征在于,所述步骤1中,钛合金为钛片或钛钉;所述钛合金的打磨方式为砂纸打磨。

4. 如权利要求2所述的钛合金表面生物压电涂层的制备方法,其特征在于,所述步骤2中,氟化铵、水、乙二醇的质量比依次为3~10:50~200:1800~1950;所述阳极与阴极之间的距离为5~30mm;所述阳极氧化电压为40~80V;所述氧化时间为0.5~5h。

5. 如权利要求2所述的钛合金表面生物压电涂层的制备方法,其特征在于,所述步骤2中,清洗方式为超声清洗。

6. 如权利要求2所述的钛合金表面生物压电涂层的制备方法,其特征在于,所述步骤2中,退火温度为150~600℃,退火时间为2~10h。

7. 如权利要求2所述的钛合金表面生物压电涂层的制备方法,其特征在于,所述步骤3中,氢氧化物为氢氧化钡、氢氧化钙或氢氧化锶。

8. 如权利要求7所述的钛合金表面生物压电涂层的制备方法,其特征在于,所述氢氧化钡、氢氧化钙或氢氧化锶水溶液中,氢氧根的摩尔浓度0.01~0.5mol/L。

9. 如权利要求2所述的钛合金表面生物压电涂层的制备方法,其特征在于,所述步骤3中,水热反应的条件为,水热温度150~220℃,水热时间1~5h。

10. 如权利要求2所述的钛合金表面生物压电涂层的制备方法,其特征在于,所述步骤4中,电化学沉积反应的条件为,电流1~20mA,时间为1~12h。

一种钛合金表面生物压电涂层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于医用钛合金表面处理技术领域,具体涉及一种钛合金表面生物压电涂层的制备方法。

背景技术

[0002] 骨缺损的修复治疗是人类医学的重点和难点,在骨缺损治疗方法临床研究中,利用植入材料进行移植是最常用和有效的方法之一,在临床上钛合金是最常用的植入材料。但是,目前临床上应用的钛合金为生物惰性材料,植入后只能与骨缺损周围形成简单的机械结合,不能形成强有力的骨性结合,植入体很容易发生松动甚至失效。因此需要对钛合金表面进行改性,使其具有一定的生物活性,在植入初期能促进新骨的形成,并在后期能和骨缺损部位的骨形成牢固的骨性结合,即可大大的减少松动发生的几率。研究发现骨组织实际上具有压电特性,其压电特性在骨的塑形和重建过程中发挥着重要作用。在钛合金表面构建兼具压电效应和生物相容性好的生物压电涂层,则可以赋予钛合金与天然骨相类似的生物电活性,同时具有良好的生物传导性和诱导性,对于解决钛合金在临床上应用时存在的问题具有重要的价值,并使钛合金在骨修复领域和齿科有更广泛的应用前景。

[0003] 目前医用钛合金在满足临床要求方面仍存在亟待解决的问题,其生物惰性与天然人体组织具有一定的差距,植入后不能与骨缺损附近的活体组织形成骨性结合。医用钛合金在促进骨修复进程性能的缺失以及生物活性并不令人满意的表现,促使研究人员不断寻求对医用钛合金的改性方法。天然骨组织经过亿万年的自然选择与进化,是力学性能、生物功能与结构的完美结合,其优势是目前医用钛合金所无法比拟的。因此,通过对医用钛合金表面进行改性制备出可以促进骨修复进程的生物活性涂层,使钛合金既具有优良的生物活性,又能加快骨修复进程,是医用钛合金在临床应用研究的热点和难点。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种钛合金表面生物压电涂层的制备方法,解决了现有技术中存在的表面改性技术在钛合金表面制备的涂层生物性能较差,对促进骨修复进程,缩短治疗时间的贡献极为有限的问题。

[0005] 本发明所采用的技术方案是,一种钛合金表面生物压电涂层的制备方法,采用阳极氧化结合水热反应法,在钛合金表面制备出钙钛矿结构纳米管涂层,并在钙钛矿结构纳米管涂层中复合羟基磷灰石,即可在钛合金表面形成生物压电涂层。

[0006] 本发明的特点还在于:

[0007] 具体按照以下步骤实施:

[0008] 步骤1:钛合金处理

[0009] 将钛合金表面打磨至镜面;然后放入化学抛光液中进行抛光处理;

[0010] 步骤2:钛合金表面制备二氧化钛纳米管涂层

[0011] 将氟化铵、水按一定比例加入乙二醇中搅拌均匀,得到澄清透明的电解液;以铂片

为阴极,步骤1处理后的钛合金为阳极,固定阳极和阴极之间的距离,控制阳极氧化电压、阳极氧化时间,使钛合金发生阳极氧化反应;反应完成后,将生成物取出,对其进行清洗,然后进行退火处理,即可在钛合金表面形成二氧化钛纳米管涂层;

[0012] 步骤3:二氧化钛纳米管涂层转换为钙钛矿结构纳米管涂层

[0013] 将步骤2制备的表面形成二氧化钛纳米管涂层的钛合金与氢氧化物水溶液进行水热反应;反应完成后,将生成物取出,对其进行清洗;即可将二氧化钛纳米管涂层转换成钙钛矿结构纳米管涂层;其中,氢氧化物中的阳离子为2价阳离子;

[0014] 步骤4:钙钛矿结构纳米管涂层中复合羟基磷灰石

[0015] 以步骤3得到的表面转换成钙钛矿结构纳米管涂层的钛合金为阴极,铂片为阳极,模拟体液为电解液,采用恒电流法,钛合金表面钙钛矿结构纳米管涂层进行电化学沉积反应;反应完成后,将生成物取出,对其进行清洗,即可在钛合金表面形成生物压电涂层。

[0016] 步骤1中,钛合金为钛片或钛钉;钛合金的打磨方式为砂纸打磨。

[0017] 步骤2中,氟化铵、水、乙二醇的质量比依次为3~10:50~200:1800~1950;阳极与阴极之间的距离为5~30mm;阳极氧化电压为40~80V;氧化时间为0.5~5h。

[0018] 步骤2中,清洗方式为超声清洗。

[0019] 步骤2中,退火温度为150~600℃,退火时间为2~10h。

[0020] 步骤3中,氢氧化物为氢氧化钡、氢氧化钙或氢氧化锶。

[0021] 氢氧化钡、氢氧化钙或氢氧化锶水溶液中,氢氧根的摩尔浓度0.01~0.5mol/L。

[0022] 步骤3中,水热反应的条件为,水热温度150~220℃,水热时间1~5h。

[0023] 步骤4中,电化学沉积反应的条件为,电流1~20mA,时间为1~12h。

[0024] 本发明的有益效果是:

[0025] (1) 采用阳极氧化和水热反应相结合的方法对钛合金表面处理,得到钛合金表面压电材料纳米管,然后通过电化学沉积将羟基磷灰石沉积进压电材料纳米管中,从而获得具有压电性能和生物活性的钛合金涂层,这种涂层表面能很好的诱导成骨细胞的增殖和粘附,解决了现有技术中钛合金表面制备的涂层生物性能较差,压电性能与人骨相匹配时羟基磷灰石含量较低,对促进骨修复进程,缩短治疗时间的贡献极为有限等问题,对于钛合金的广泛临床应用具有重要的价值。

[0026] (2) 制备出的钛合金表面生物压电涂层在结构上,压电纳米管原位生长在钛合金表面,既具有良好的结合性能,又具有较好的纳米效应,同时,压电纳米管紧密结合在一起,有助于提高涂层的压电性能;羟基磷灰石复合在钛酸钡纳米管中,既保证了涂层的生物性能,又能保证涂层中压电相的连续性,有利于涂层的机械性能的稳定和复合涂层中压电链的形成。在生物性能上,既具有促进成骨分化的压电效应,同时又兼具优良的生物活性,能够有效的加快骨修复进程缩短治疗周期,并能和植入体附近组织形成有效的骨性结合,降低松动的发生风险。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体实施方式对本发明进行详细说明。

[0028] 实施例1

[0029] 步骤1:钛合金处理

[0030] 将钛片表面打磨至镜面;然后放入化学抛光液中进行抛光处理;

[0031] 步骤2:钛合金表面制备二氧化钛纳米管涂层

[0032] 将氟化铵、水按一定比例加入乙二醇中搅拌均匀,得到澄清透明的电解液;以铂片为阴极,步骤1处理后的钛合金为阳极,固定阳极和阴极之间的距离,控制阳极氧化电压、阳极氧化时间,使钛合金发生阳极氧化反应;反应完成后,将钛合金取出,对其进行清洗,然后进行退火处理,即可在钛合金表面形成二氧化钛纳米管涂层;

[0033] 其中,氟化铵、水、乙二醇的质量比依次为3:50:1950;阳极与阴极之间的距离为5mm;阳极氧化电压为40~80V;氧化时间为0.5h;清洗方式为超声清洗;退火温度为600℃,退火时间为2h。

[0034] 步骤3:二氧化钛纳米管涂层转换为钛酸钡纳米管涂层

[0035] 将步骤2制备的表面形成二氧化钛纳米管涂层的钛合金与氢氧化钡水溶液进行水热反应;反应完成后,将生成物取出,对其进行清洗;即可将二氧化钛纳米管涂层转换成钛酸钡纳米管涂层;

[0036] 其中,氢氧化钡水溶液的摩尔浓度为0.01mol/L;水热温度为200℃,水热时间为2h;清洗方式为蒸馏水清洗。

[0037] 步骤4:钛酸钡纳米管涂层中复合羟基磷灰石

[0038] 以步骤3得到的表面转换成钛酸钡纳米管涂层的钛合金为阴极,铂片为阳极,模拟体液为电解液,采用恒电流法,钛合金表面钛酸钡纳米管涂层进行电化学沉积反应;反应完成后,将生成物取出,对其进行清洗,即可在钛合金表面形成生物压电涂层;

[0039] 其中,模拟体液的温度为在38℃;电化学沉积反应中,电流为20mA,时间为1h。

[0040] 实施例2

[0041] 步骤1:与实施例1的步骤1相同,区别仅在于:将钛片换成钛钉,直接进行化学抛光;

[0042] 步骤2:与实施例1的步骤2大致相同,区别仅在于:氟化铵、水、乙二醇的质量比依次为10:100:1900;阳极与阴极之间的距离为30mm;阳极氧化电压为40~80V;氧化时间为5h;清洗方式为超声清洗;退火温度为150℃,退火时间为15h。

[0043] 步骤3:与实施例1的步骤3大致相同,区别仅在于:氢氧化钙水溶液的摩尔浓度为0.5mol/L;水热温度为150℃,水热时间为5h;清洗方式为超声清洗。

[0044] 步骤4:与实施例1的步骤4大致相同,区别仅在于:电化学沉积反应中,电流为1mA,时间为12h。

[0045] 实施例3

[0046] 步骤1:与实施例1的步骤1大致相同,区别仅在于:将钛片换成钛钉,直接进行化学抛光;

[0047] 步骤2:与实施例1的步骤2大致相同,区别仅在于:氟化铵、水、乙二醇的质量比依次为5:150:1850;阳极与阴极之间的距离为20mm;阳极氧化电压为40~80V;氧化时间为2h;清洗方式为超声清洗;退火温度为400℃,退火时间为5h。

[0048] 步骤3:与实施例1的步骤3大致相同,区别仅在于:氢氧化锶水溶液的摩尔浓度为0.1mol/L;水热温度为220℃,水热时间为1h;清洗方式为超声清洗。

[0049] 步骤4:与实施例1的步骤4大致相同,区别仅在于:电化学沉积反应中,电流为

10mA,时间为3h。

[0050] 实施例4

[0051] 步骤1:与实施例1的步骤1相同;

[0052] 步骤2:与实施例1的步骤2大致相同,区别仅在于:氟化铵、水、乙二醇的质量比依次为8:200:1800;阳极与阴极之间的距离为10mm;阳极氧化电压为40~80V;氧化时间为1h;清洗方式为超声清洗;退火温度为300℃,退火时间为8h。

[0053] 步骤3:与实施例1的步骤3大致相同,区别仅在于:氢氧化锶水溶液的摩尔浓度为0.3mol/L;水热温度为180℃,水热时间为3h;

[0054] 步骤4:与实施例1的步骤4大致相同,区别仅在于:电化学沉积反应中,电流为5mA,时间为8h。

[0055] 实施例5

[0056] 步骤1:与实施例1的步骤1相同;

[0057] 步骤2:与实施例1的步骤2大致相同,区别仅在于:氟化铵、水、乙二醇的质量比依次为6:80:1920;阳极与阴极之间的距离为15mm;阳极氧化电压为40~80V;氧化时间为4h;清洗方式为超声清洗;退火温度为500℃,退火时间为4h。

[0058] 步骤3:与实施例1的步骤3大致相同,区别仅在于:氢氧化钡水溶液的摩尔浓度为0.05mol/L;水热温度为170℃,水热时间为4h;

[0059] 步骤4:与实施例1的步骤4大致相同,区别仅在于:电化学沉积反应中,电流为15mA,时间为3h。

[0060] 对实施例1-实施例5制备出的表面具有生物压电涂层的钛合金进行压电性能测试,测得的数据如下表所示:

[0061] 表1压电性能测试结果

实施例	压电系数 (pC/N)
1	0.49
2	0.23
3	0.74
4	0.56
5	0.81
人体	0.2~0.7

[0063] 由上表可知,在钛合金表面制备出的生物压电涂层具有和人体相匹配的压电性能。

[0064] 本发明一种钛合金表面生物压电涂层的制备方法,采用阳极氧化和水热反应相结合的方法对钛合金表面处理,得到钛合金表面压电材料纳米管,然后通过电化学沉积将羟基磷灰石沉积进压电材料纳米管中,从而获得具有压电性能和生物活性的钛合金涂层,这种涂层表面能很好的诱导成骨细胞的增殖和粘附;制备出的钛合金表面生物压电涂层在结构上,压电纳米管原位生长在钛合金表面,既具有良好的结合性能,又具有较好的纳米效应,同时,压电纳米管紧密结合在一起,有助于提高涂层的压电性能;羟基磷灰石复合在钛酸钡纳米管中,既保证了涂层的生物性能,又能保证涂层中压电相的连续性,有利于涂层的机械性能的稳定和复合涂层中压电链的形成。在生物性能上,既具有促进成骨分化的压电效应,同时又兼具优良的生物活性,能够有效的加快骨修复进程缩短治疗周期,并能和植入体附近组织形成有效的骨性结合,降低松动的发生风险。