



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103014801 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 03

(21) 申请号 201110278267. 3

(22) 申请日 2011. 09. 20

(71) 申请人 天津市玄真生物医药科技发展有限公司

地址 300457 天津市经济技术开发区第三大街捷达园 2 号 3-402

(72) 发明人 卜路霞 李建颖

(51) Int. Cl.

C25D 9/08 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种钛基羟基磷灰石生物医用复合材料的电沉积制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种在钛或钛合金表面电沉积羟基磷灰石涂层的制备方法。以预处理后的钛或钛合金基片为阴极,以镀铂钛网为阳极,电镀液加热至 40 ~ 80℃ 的恒温,磁力搅拌条件下,采用恒电流或恒电位方式进行电沉积;其中,电流密度为 1.0 ~ 50.0 mA · cm<sup>-2</sup>,沉积电位为 1.0 ~ 10.0 V。电镀液组成为:Ca<sup>2+</sup>浓度 20.2 ~ 80.0 mmol · L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>浓度 10.0 ~ 50.0 mmol · L<sup>-1</sup>, Ca/P 摩尔比 1.6 ~ 2.0,支持电解质浓度 0.1 ~ 1.0 mol · L<sup>-1</sup>, pH 值为 4.2 ~ 5.0。本发明采用恒电流或恒电位方式电沉积制备的羟基磷灰石涂层具有结晶细致、表面光滑平整且与基底结合力强的特点,具有良好的生物活性和力学性能。本发明的钛基羟基磷灰石复合材料的制备方法,其反应条件温和,避免了高温处理对材料生物活性的影响;其工艺简单,所需仪器投资较低,克服了现有方法所存在的设备昂贵及操作复杂带来的一系列问题。

1. 一种电沉积制备纯钛或钛合金基羟基磷灰石复合涂层的方法,其特征在于所述制备方法包括以下步骤:

(1) 基底的预处理:

①机械磨光:将钛或钛合金基片机械打磨至表面光亮,并清洗干净;

②除油:将  $20 \sim 40\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $3 \sim 5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  无水  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $20 \sim 40\text{g} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶解于蒸馏水中,配制成除油液。以打磨光亮的基片为阳极,以镀铂钛网为阴极,电流密度  $5.0 \sim 20.0\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下,电解除油  $20 \sim 60\text{s}$ ,取出基片并用蒸馏水冲洗干净;

③酸浸蚀:将  $10 \sim 30\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $5 \sim 15\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$  配制成强浸液,将除油后的基片放入强浸液中处理  $20 \sim 60\text{s}$ ,取出后用蒸馏水冲洗干净,再将基片放入含有  $40 \sim 150\text{g} \cdot \text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  和  $4 \sim 10\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  的弱浸蚀液中处理  $1 \sim 5\text{min}$ ,将基片取出后用蒸馏水冲洗,去除表面的残留酸液;

④氧化处理:将  $30 \sim 60\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  配制成电解液,以酸浸蚀后的基片为阳极,以镀铂钛网为阴极,电流密度  $40 \sim 60\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下,氧化  $10 \sim 15\text{min}$ ,反应后取出基片并用蒸馏水冲洗干净,自然晾干,备用;

(2) 电镀液的配制:电镀液由含钙盐、含磷盐及支持电解质的水溶液组成,并含有适量的电镀添加剂。电镀液中,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为  $20.2 \sim 80.0\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  浓度为  $10.0 \sim 50.0\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , Ca/P 摩尔比为  $1.6 \sim 2.0$ ,支持电解质浓度为  $0.1 \sim 1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,室温电镀液的 pH 值为  $4.2 \sim 5.0$ ;

(3) 以经上述步骤(1)预处理的纯钛或钛合金基片为阴极,以镀铂钛网为阳极,将电镀液加热至  $40 \sim 80^\circ\text{C}$  的恒温,磁力搅拌条件下,采用恒电流或恒电位方式在基片表面进行电沉积,其中,电流密度为  $1.0 \sim 50.0\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,沉积电位为  $1.0 \sim 10.0\text{V}$ ;

(4) 经过  $0.5 \sim 8\text{h}$  电沉积后,取出试样,用蒸馏水冲洗干净,烘干,在基片表面即形成了与其结合良好的羟基磷灰石涂层。

2. 如权利要求1所述的一种电沉积制备纯钛或钛合金基羟基磷灰石复合涂层的方法,其特征在于在步骤(1)中,所述的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度为  $98\%$ 。

3. 如权利要求1所述的一种电沉积制备纯钛或钛合金基羟基磷灰石复合涂层的方法,其特征在于在步骤(1)中,所述的  $\text{HNO}_3$  的浓度为  $68\%$ 。

4. 如权利要求1所述的一种电沉积制备纯钛或钛合金基羟基磷灰石复合涂层的方法,其特征在于在步骤(2)中,在电沉积溶液中添加剂的浓度范围在  $1 \sim 100\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

5. 如权利要求4所述的一种电沉积制备纯钛或钛合金基羟基磷灰石复合涂层的方法,其特征在于:所述的添加剂为乙醇、双氧水、氨水、醋酸、酒石酸、柠檬酸、甘油、0P-21、柠檬酸铵中的两种或者多种。

6. 如权利要求1所述的一种电沉积制备纯钛或钛合金基羟基磷灰石复合涂层的方法,其特征在于在步骤(2)中,  $\text{Ca}^{2+}$  来源于  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  中的一种或其组合。

7. 如权利要求1所述的一种电沉积制备纯钛或钛合金基羟基磷灰石复合涂层的方法,其特征在于在步骤(2)中,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  来源于  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  中的一种或两种组合。

8. 如权利要求1所述的一种电沉积制备纯钛或钛合金基羟基磷灰石复合涂层的方法,其特征在于在步骤(2)中,支持电解质为硝酸钠、硝酸钾、醋酸钠、醋酸钾、氯化钠、氯化钾

中的一种或其组合。

9. 如权利要求 1 所述的一种电沉积制备纯钛或钛合金基羟基磷灰石复合涂层的方法, 其特征在于在步骤 (2) 中, 电镀液的 pH 值采用  $0.1 \sim 5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  溶液或  $0.1 \sim 5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水调节。

10. 如权利要求 1 所述的一种电沉积制备纯钛或钛合金基羟基磷灰石复合涂层的方法, 其特征在于在步骤 (4) 中, 试片在真空干燥箱中于  $60 \sim 100^\circ\text{C}$  下恒温干燥  $1 \sim 2 \text{ h}$ 。

## 一种钛基羟基磷灰石生物医用复合材料的电沉积制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于生物医用复合材料领域,特别涉及一种钛基羟基磷灰石生物医用复合材料的电沉积制备方法。

### 背景技术

[0002] 钛及钛合金具有质轻、弹性模量低、无磁性、无毒性等优异的使用特性,被世界公认是生物医疗领域中优异的金属材料,同使用不锈钢、钴基合金等金属材料相比较,具有较大的应用优势,发展空间很大。但钛是生物惰性金属,缺乏骨诱导能力,在与人体生理环境相接触时,不能与骨形成化学键合,无法促进新骨的生长,其与机体的亲和性、生物相容性较差。因此,对钛基合金表面进行改性,提高其生物活性已成为解决其应用的关键。

[0003] 羟基磷灰石  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  (hydroxyapatite, 简称 HA 或 HAP) 是最有代表性的具有良好的生物相容性的生物活性材料,具有与人体骨和牙齿中主要矿物质磷灰石相类似的化学组分和晶体结构,是构成人体骨组织的主要无机质成分,具有优良的生物相容性和生物活性,能与机体骨组织发生界面反应,形成化学键合,并促进机体骨组织在其表面生长。但 HA 材料力学性能较差,本身脆性高、抗折强度低,大大限制了其在人体负荷重的部位的使用。因此,综合钛基金属材料和 HA 的各自优势,把 HA 涂覆在钛或钛合金表面上,制备钛基 HA 涂层复合材料,使该材料既具有钛的强度和韧性,又具有羟基磷灰石生物陶瓷的优良生物活性和生物相容性,是一种较为理想的硬组织植入材料,已引起普遍关注。

[0004] 目前,制备钛及钛合金基羟基磷灰石涂层的方法很多,主要有等离子喷涂、激光熔覆、离子束辅助沉积、粉浆涂覆-烧结、水热合成、仿生沉积、溶胶-凝胶处理等非电化学方法和电结晶、电泳沉积、电镀共沉积、阳极氧化等电化学制备方法。其中,采用电沉积方法制备磷酸钙盐及相关生物涂层材料,具有反应条件温和、操作简单、可控性强、投资少等优点,是在医用钛或钛合金表面制备羟基磷灰石涂层的一种比较理想的方法。

[0005] 电沉积法是在低温含钙、磷离子的水溶液中,通过外加电场的作用,使水在阴极表面电化学还原,从而使得阴极附近的 pH 值升高,进而使得钙、磷离子在阴极表面相对较高的 pH 值条件下达到一定过饱和,从而由溶液中结晶析出,沉积在阴极表面,形成涂层,涂层经过后续处理即可获得羟基磷灰石涂层。但水在外加电场的作用下,在阴极表面还原时,会伴随有析氢现象,而且钙、磷离子在阴极表面沉积后,会造成阴极附近的钙、磷离子浓度降低,离子向电极表面扩散太慢会引起浓差极化现象,从而最终导致电沉积羟基磷灰石涂层结构疏松,与基底的结合强度差等问题,从而制约钛基羟基磷灰石涂层作为医用生物材料的使用。

[0006] 鉴于现有技术的以上缺点,本发明采用恒电位或恒电流模式电沉积制备了钛基羟基磷灰石涂层。通过在电镀液中加入一定浓度的添加剂,可以减小由于外加电场的作用而在阴极附近产生的析氢现象,而且添加剂的存在可进一步影响钙、磷离子在阴极表面的沉积过程,其之间的相互作用可最终导致制备的羟基磷灰石涂层结晶细致、结构致密。通过对基片的预处理,可增加基片表面的微观粗糙度,从而可使得涂层与基底的结合强度提高,以

最终获得综合性能良好的钛基生物医用材料。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种在改性后的医用钛及钛合金表面电沉积制备羟基磷灰石涂层的方法,以提高涂层与基底间的结合强度,获得致密结构的羟基磷灰石涂层。

[0008] 钛基羟基磷灰石生物医用复合材料的电沉积制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 基底的预处理:

[0010] ①机械磨光:将钛或钛合金基片机械打磨至表面光亮,并清洗干净;

[0011] ②除油:将  $20 \sim 40\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $3 \sim 5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  无水  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $20 \sim 40\text{g} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶解于蒸馏水中,配制成除油液。以打磨光亮的基片为阳极,以镀铂钛网为阴极,电流密度  $5.0 \sim 20.0\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下,电解除油  $20 \sim 60\text{s}$ ,取出基片并用蒸馏水冲洗干净;

[0012] ③酸浸蚀:将  $10 \sim 30\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $5 \sim 15\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$  配制成强浸液,将除油后的基片放入强浸液中处理  $20 \sim 60\text{s}$ ,取出后用蒸馏水冲洗干净,再将基片放入含有  $40 \sim 150\text{g} \cdot \text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  和  $4 \sim 10\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  的弱浸蚀液中处理  $1 \sim 5\text{min}$ ,将基片取出后用蒸馏水冲洗,去除表面的残留酸液;

[0013] ④氧化处理:将  $30 \sim 60\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  配制成电解液,以酸浸蚀后的基片为阳极,以镀铂钛网为阴极,电流密度  $40 \sim 60\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下,氧化  $10 \sim 15\text{min}$ ,反应后取出基片并用蒸馏水冲洗干净,自然晾干,备用;

[0014] (2) 电镀液的配制:电镀液由含钙盐、含磷盐及支持电解质的水溶液组成,并含有适量的电镀添加剂。电镀液中,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为  $20.2 \sim 80.0\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  浓度为  $10.0 \sim 50.0\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , Ca/P 摩尔比为  $1.6 \sim 2.0$ ,支持电解质浓度为  $0.1 \sim 1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,室温电镀液的 pH 值为  $4.2 \sim 5.0$ ;

[0015] (3) 以经上述步骤(1)预处理的纯钛或钛合金基片为阴极,以镀铂钛网为阳极,将电镀液加热至  $40 \sim 80^\circ\text{C}$  的恒温,磁力搅拌条件下,采用恒电流或恒电位方式在基片表面进行电沉积,其中,电流密度为  $1.0 \sim 50.0\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,沉积电位为  $1.0 \sim 10.0\text{V}$ ;

[0016] (4) 经过  $0.5 \sim 8\text{h}$  电沉积后,取出试样,用蒸馏水冲洗干净,烘干,在基片表面即形成了与其结合良好的羟基磷灰石涂层。

[0017] 本发明中,所述的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度为  $98\%$ ,  $\text{HNO}_3$  的浓度为  $68\%$ 。所述的电沉积溶液中添加剂的浓度范围在  $1 \sim 100\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。所述的添加剂为乙醇、双氧水、氨水、醋酸、酒石酸、柠檬酸、甘油、0P-21、柠檬酸铵中的两种或者多种。所述的  $\text{Ca}^{2+}$  来源于  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  中的一种或其组合。所述的  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  来源于  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  中的一种或两种组合。所述的支持电解质为硝酸钠、硝酸钾、醋酸钠、醋酸钾、氯化钠、氯化钾中的一种或其组合。所述的电镀液的 pH 值采用  $0.1 \sim 5\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$  溶液或  $0.1 \sim 5\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水调节。步骤(4)中,试片在真空干燥箱中于  $60 \sim 100^\circ\text{C}$  下恒温干燥  $1 \sim 2\text{h}$ 。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0019] (1) 电沉积制备涂层的过程中,电镀液的组成与羟基磷灰石涂层的结构、形貌以及与基底间的结合强度有着非常密切的关系。在镀液中加入一定浓度的添加剂,可降低外加电场下阴极附近的析氢现象,调节钙、磷离子在阴极表面的沉积过程,从而获得结构致密的

羟基磷灰石涂层。

[0020] (2) 对基底进行预处理,增强其微观粗糙度,从而提高基底与涂层间的结合强度。

[0021] (3) 利用恒电流或恒电位方式实现了羟基磷灰石涂层的低温制备,且操作工艺简单、容易控制、价格低廉,容易产业化。

### 具体实施方式

[0022] 下面结合实施例对本发明作进一步的描述,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0023] 实施例 1

[0024] (1) 基底的预处理:①机械磨光:将纯钛片线切割成  $10.0\text{cm} \times 1.0\text{cm} \times 0.8\text{cm}$  的矩形条,依次经  $100^\#$ 、 $200^\#$ 、 $800^\#$ 、 $1000^\#$  水磨砂纸按同一方向机械打磨至表面均匀光亮,用去离子水冲洗干净。②除油:在盛有 500mL 去离子水的烧杯中,加入 12g 无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2g 无水  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 12g  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 搅拌溶解后,配制成除油液。倒出约 100mL 置于一烧杯中,以打磨光亮的纯钛基片为阳极,以镀铂钛网为阴极,电流密度  $10\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下,电解除油 30s,取出纯钛基片并用蒸馏水冲洗干净。③酸浸蚀:在两个 200mL 烧杯中,先加入一定量的去离子水,向一个烧杯中加入 3mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 1.5mL  $\text{HNO}_3$  配制成强浸液,再向另一个烧杯中加入 12g  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  和 1mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  配制成弱浸液。将除油后的纯钛基片放入强浸液中处理 30s,取出后用蒸馏水冲洗干净,再将基片放入弱浸蚀液中处理 3min,将基片取出后用蒸馏水冲洗,去除表面的残留酸液。④氧化处理:在 500mL 烧杯中,先加入一定量的去离子水,再加入 20mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  配制成电解液,以酸浸蚀后的纯钛基片为阳极,以镀铂钛网为阴极,电流密度  $40\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下,氧化 10min,反应后取出基片并用蒸馏水冲洗干净,自然晾干,备用。

[0025] (2) 配制电镀液 : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $42.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

[0026]

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$25.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
Ca/P 摩尔比	1.67
硝酸钠	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
双氧水	$25 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$
0P-21	$4.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
pH 值	4.6

[0027] (3) 以经上述步骤 (1) 预处理的纯钛片为阴极,以镀铂钛网为阳极,将步骤 (2) 制备的电镀液加热至  $40^\circ\text{C}$  的恒温,磁力搅拌条件下,采用恒电流方式在基片表面进行电沉积,其中,电流密度为  $2.0\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

[0028] (4) 经过 3h 电沉积后,取出试样,用蒸馏水冲洗干净,试片在真空干燥箱中于  $60^\circ\text{C}$  下恒温干燥 1.5h,在基片表面即形成了与其结合良好的羟基磷灰石涂层。

[0029] 实施例 2

[0030] (1) 基底的预处理:同实施例 1。

	<b>CaCl<sub>2</sub></b>	<b>30.4 mmol·L<sup>-1</sup></b>
	<b>NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	<b>16.6 mmol·L<sup>-1</sup></b>
	<b>Ca/P 摩尔比</b>	<b>1.83</b>
[0031] (2) 配制电镀液 :	<b>氯化钠</b>	<b>0.5 mol·L<sup>-1</sup></b>
	<b>无水乙醇</b>	<b>30 mL·L<sup>-1</sup></b>
	<b>柠檬酸</b>	<b>10.0 mmol·L<sup>-1</sup></b>
	<b>0P-21</b>	<b>3.0 mmol·L<sup>-1</sup></b>
	<b>pH 值</b>	<b>4.8</b>

[0032] (3) 以经上述步骤 (1) 预处理的纯钛片为阴极,以镀铂钛网为阳极,将步骤 (2) 制备的电镀液加热至 60℃ 的恒温,磁力搅拌条件下,采用恒电位方式在基片表面进行电沉积,其中,沉积电位为 4.0V。

[0033] (4) 经过 1h 电沉积后,取出试样,用蒸馏水冲洗干净,试片在真空干燥箱中于 80℃ 下恒温干燥 1h,在基片表面即形成了与其结合良好的羟基磷灰石涂层。

[0034] 实施例 3

[0035] (1) 基底的预处理:将实施例 1、2 中的基材换成钛合金 (Ti6Al4V),预处理方法不变。

	<b>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<b>42.0 mmol·L<sup>-1</sup></b>
[0036] (2) 配制电镀液 :	<b>NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	<b>21.6 mmol·L<sup>-1</sup></b>
	<b>Ca/P 摩尔比</b>	<b>1.94</b>
[0037]	<b>硝酸钠</b>	<b>0.5 mol·L<sup>-1</sup></b>
	<b>双氧水</b>	<b>30 mL·L<sup>-1</sup></b>
	<b>无水乙醇</b>	<b>30 mL·L<sup>-1</sup></b>
	<b>pH 值</b>	<b>4.4</b>

[0038] (3) 以经上述步骤 (1) 预处理的钛合金 (Ti6Al4V) 为阴极,以镀铂钛网为阳极,将步骤 (2) 制备的电镀液加热至 80℃ 的恒温,磁力搅拌条件下,采用恒电流方式在基片表面进行电沉积,其中,电流密度为 5.0mA · cm<sup>-2</sup>。

[0039] (4) 经过 1h 电沉积后,取出试样,用蒸馏水冲洗干净,试片在真空干燥箱中于 80℃ 下恒温干燥 1h,在基片表面即形成了与其结合良好的羟基磷灰石涂层。