

文章编号: 1000-324X(2002)01-0189-04

## 碳 / 碳复合材料表面诱导沉积生理磷灰石层

付 涛, 憨 勇, 宋忠孝, 李金勇, 徐可为

(西安交通大学材料研究中心金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

**摘 要:** 在碳 / 碳复合材料表面通过离子束辅助沉积技术形成一氧化钛镀层, 经浓碱液处理后呈多孔网状, 该氧化钛网状结构可在模拟体液中诱导沉积出生理磷灰石层, 从而实现了碳 / 碳复合材料的仿生活化。

**关 键 词:** 碳 / 碳复合材料; 仿生活化; 生物材料

**中图分类号:** R318 **文献标识码:** A

### 1 引言

碳纤维增强碳复合材料(简称碳 / 碳复合材料)与人体骨的力学性能(弹性模量、断裂韧性、抗弯强度分别为 17~18.9 GPa、2~12 MPa·m<sup>1/2</sup> 和 160 MPa<sup>[1]</sup>)极为相近, 尤其是弹性模量与骨接近有利于克服高模量金属材料导致的应力遮蔽和骨吸收<sup>[2,3]</sup>; 还具有良好的生物相容性, 碳 / 碳复合材料植入骨内三个月后可与宿主组织形成力学结合<sup>[4]</sup>。碳 / 碳复合材料是一种潜在的优良骨替换材料, 但它属于生物惰性材料, 不能与宿主组织形成化学结合, 使其作为骨植入材料受到一定限制, 因此有些研究者把它与羟基磷灰石复合以赋予其生物活性<sup>[5,6]</sup>。采用仿生活化方法可在金属、聚合物及陶瓷材料表面形成生理磷灰石层(即含有碳酸根、钙 / 磷比低于 1.67)<sup>[7~10]</sup>, 该磷灰石层的成分与骨磷灰石相似, 具有更高的生物活性。本文利用钛金属的研究结果<sup>[7,8]</sup>, 在碳 / 碳复合材料表面形成了生理磷灰石层, 实现了碳 / 碳材料的仿生活化。

### 2 实验

碳 / 碳复合材料由西北工业大学材料科学与工程学院提供, 其性能如下: 抗弯强度 200~400 MPa、弹性模量 20~70 GPa。尺寸为 10 mm×5 mm×2 mm 的片的宽面经过 900 号砂纸磨光、丙酮超声清洗后, 放入离子束辅助沉积 (IBED) 设备, 对试样表面轻微溅射清洗后镀膜。碳 / 碳复合材料镀膜后在 60℃ 的 5 N NaOH 溶液中处理 24 h, 去离子水彻底清洗, 放入 37℃ 的 50 mL 模拟体液<sup>[7]</sup>中, 每 2 天更换模拟体液。用 S-2700 扫描电镜 (SEM) 观察表面和断面形貌, 用电子能谱 (EDX)、Rigaku D/max-3C 自动 X 射线衍射仪 (XRD) 分析表面成分和晶体结构。

收稿日期: 2001-01-08, 收到修改稿日期: 2001-02-26

基金项目: 国家自然科学基金 (50002008); 西安交通大学“行动计划”重大项目 (纳米材料制备技术及应用研究)

作者简介: 付 涛 (1974-), 男, 博士研究生。

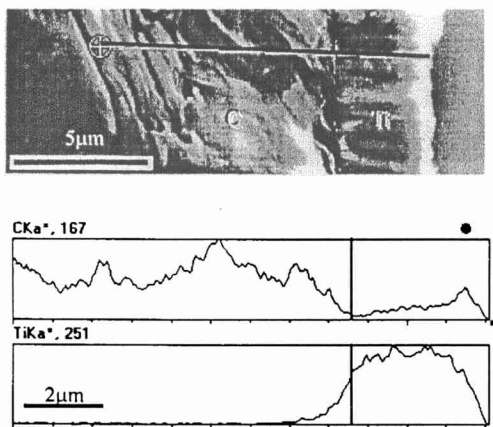


图 1 IBED 镀层的截面图和 C、Ti 元素线分布  
Fig. 1 Profile and linear distributions of C, Ti of the layer deposited by IBED

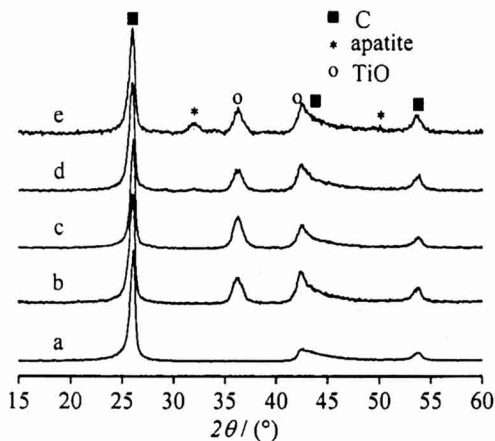


图 2 (a) 碳 / 碳复合材料, (b) IBED 镀层, (c) 碱液处理镀层及其在模拟体液中浸泡 (d) 4 天和 (e) 10 天的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of (a) carbon/carbon composite, (b) the layer by IBED, (c) the alkali treated layer and the layer soaked for (d) 4 days and (e) 10 days

### 3.2 磷灰石层的仿生沉积

金属钛经过浓碱液处理后在表面形成的多孔网状二氧化钛凝胶层, 可在对羟基磷灰石过饱和的模拟体液中诱导生理磷灰石的沉积<sup>[7]</sup>, 是因为: (1) 碱液处理在钛合金表面形成的二氧化钛 (等电点 6.2) 凝胶层在生理 pH 值附近吸附  $\text{OH}^-$  而带有微弱的负电荷, 可通过库仑力吸引钙离子、通过氢键吸附磷酸根离子<sup>[9]</sup>, 使表面的过饱和度升高; (2) 基体网孔中的二氧化钛的密度较大, 为磷灰石的异质形核提供了优先位置, 因此可诱导磷灰石从模拟体液中沉积出来. 但在我们的前期工作中, 对凝胶层进行 XRD 分析并未发现二氧化钛的衍射峰<sup>[8]</sup>.

## 3 结果和讨论

### 3.1 IBED 镀层及其碱液处理

碳 / 碳复合材料表面的 IBED 镀层均匀, 厚约  $4\mu\text{m}$  (图 1). 从元素线分布可以看出, 钛渗透到基体中大约  $2\mu\text{m}$ , 这与 IBED 镀层工艺有关. 对图 2 中镀层样与未镀层样的 XRD 谱进行对比, 在  $2\theta=36.2^\circ$  处多出一峰, 为  $\text{TiO}$  的 (111) 晶面衍射峰,  $\text{TiO}$  最强峰在  $2\theta=42.1^\circ$  处, 与碳基体的衍射峰接近. 出现  $\text{TiO}$  可能是由于钛很容易被氧化, 在镀膜时发生了不完全氧化. 钛虽然镀入基体内一定深度, 但未形成  $\text{TiC}$  相.

IBED 镀层经碱液处理后形成了多孔网状结构 (图 3), XRD 谱与碱液处理前相比没有明显的变化 (图 2(c,b)).

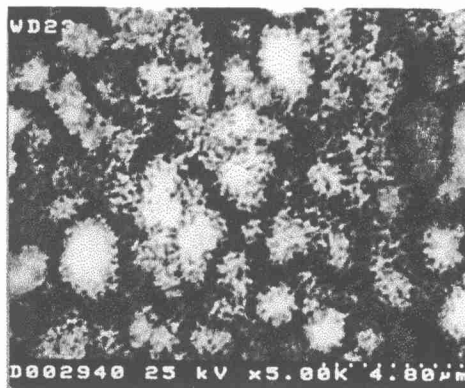


图 3 碱液处理镀层的形貌

Fig. 3 Morphology of the alkali treated layer

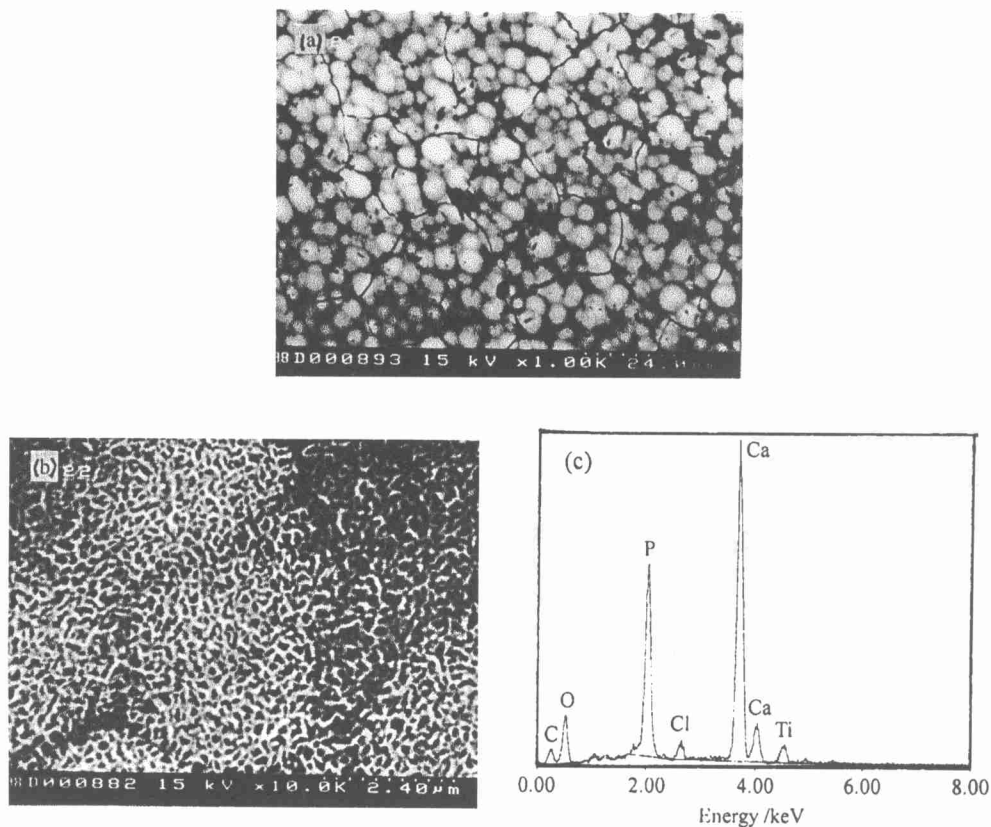


图 4 碱液处理镀层浸泡 4 天的形貌和 EDX 谱

Fig. 4 Morphologies and EDX spectrum of the alkali treated layer after soaked for 4 days

(a)  $\times 1000$ ; (b)  $\times 10000$ , (c) EDX spectrum (atom ratio in (c): Ca 23.13%, P 14.56%, C 5.16%, Ti 1.78%, O 54.02%)

碱液处理镀层在模拟体液中浸泡 2 天后表面有团簇状物沉积. 浸泡 4 天后可见到堆积起来的颗粒, 在基体表面覆盖完全; 在高倍下发现这些颗粒上和颗粒间有大量微孔, 其孔径在纳米级 (图 4(a,b)), 这是仿生法沉积的生理磷灰石的典型形貌 [8]. EDX 测量这些颗粒的钙 / 磷原子比约 1.4, 钛和碳的峰已经较弱 (图 4(c)). 浸泡 10 天后试样表面呈浅灰色, 扫描电镜测量磷灰石层厚约  $8\mu\text{m}$  (图 5), XRD 谱中磷灰石的峰已较明显 (图 2(e)).

本文实现了碳 / 碳复合材料的仿生活化, 考察和改善镀层 - 碳基体、磷灰石层 - 镀层之间的结合性能的工作正在进行.

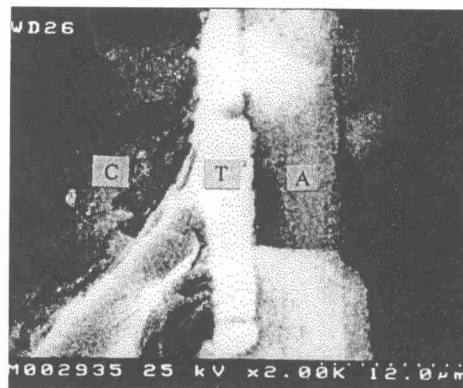


图 5 碱液处理镀层浸泡 10 天的断面图

Fig. 5 Profile of the alkali treated layer after soaked for 10 days

C: C/C composite; T: Layer by IBED, A: Apatite layer

## 4 结论

通过离子束辅助沉积技术在碳/碳复合材料表面形成一氧化钛镀层, 经过浓碱液处理后呈多孔网状, 该网状结构的氧化钛层可在模拟体液中诱导沉积出生理磷灰石层, 从而实现了碳/碳复合材料的仿生活化。

## 参考文献

- [1] Suchanek W, Yoshimura M. *J. Mater. Res.*, 1998, **13**: 94-117.
- [2] 李世普, 陈晓明. 生物陶瓷. 武汉: 武汉工业大学出版社. 1989.
- [3] Christel P, Meunier A, Leclercq S, et al. *J. Biomed. Mater. Res.: Applied Biomater.*, 1987, **21** (A2): 191-218.
- [4] Lewandowska-Szumiel M, Komender J, Gorecki A, et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 1997, **8**: 485-488.
- [5] 彭先高, 高林, 马玲, 等. 新型碳材料, 2000, **15** (2): 71-74.
- [6] 滕伟, 米乃元, 李彦, 等. 中山医学大学学报, 1999, **20**(1): 42-44.
- [7] Kim H M, Miyaji F, Kokubo T, et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 1997, **8**: 341-347.
- [8] 付涛, 憨勇, 徐可为. 稀有金属材料与工程, 2000, **29** (3): 168-171.
- [9] Miyaji F, Kim H M, Handa S, et al. *Biomater.*, 1999, **20**: 913-919.
- [10] Kokubo T. *The Centennial Memorial Issue of the Ceramic Society of Japan*, 1991, **99**: 965-973.

## Induction of Biological Apatite Layer on the Surface of Carbon/Carbon Composite

FU Tao, HAN Yong, SONG Zhong-Xiao, LI Jin-Yong, XU Ke-Wei

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Materials Research Center, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** A TiO layer was deposited onto carbon/carbon composite through Ion Beam Enhanced Deposition technique. Porous network was formed after the TiO layer was subjected to alkali treatment with high concentration, and the network of titanium oxide induced the deposition of biological apatite in the simulated body fluid. So, biomimetic activation was realized for carbon/carbon composite.

**Key words** carbon/carbon composite; biomimetic activation; biomaterial