钛合金生物活性陶瓷膜的电化学制备和性能研究

邓姝皓[1,2],易丹青[1,2],刘瑶琼[1,2],李惠[1],陈军[1]
(1. 中南大学材料科学与工程学院,湖南 长沙 410083;2. 有色金属教育部重点实验室,湖南 长沙 410083)

[摘 要] 采用正交设计法,获得了在环保型电解液中,钛合金经微弧氧化,其表面生长出生物活性陶瓷层的最优工艺,即:镁盐5g/L,硅酸盐40g/L,添加剂5g/L,氧化电流密度165mA/cm^2,溶液温度35℃。当氧化时间为30min时,可获得6~10μm的灰色光滑氧化膜。采用X衍射、扫描电镜研究氧化膜的结构、形貌,结果表明:钛表面氧化膜层含有大量锐钛矿相和少量钛酸镁相,表现出陶瓷性质,氧化膜层表面均匀分布大量微孔,孔径均匀,使得膜层有一定的粗糙度。钛氧化膜对仿生液的浸润性优于钛合金基体,氧化膜表面在过饱和磷灰石溶液中很容易生成磷灰石,具有生物活性。

[关键词] 钛合金;生物陶瓷膜;微弧氧化;生物活性
[中图分类号]TG174.453 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2008)06-0005-05

Electrochemical Preparation and Performance of Biological Ceramic Film on Titanium Alloy

DENG Shu-hao[1,2], *YI Dan-qing*[1,2], *LIU Yao-qiong*[1,2], *LI Hui*[1], *CHEN Jun*[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. The Key Laboratory of Nonferrous Metal, Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Changsha 410083, China)

[**Abstract**] The optimum technique of micro-arc oxidiation for preparing biological activity ceramic film on titanium in an environment-friendly electrolyte was confirmed by orthogonal design. The result shows that the optimum condition of micro-arc oxidation process is as follows: 5g/L of magnecate, 40g/L of silicate, 5g/L of additive, 165 mA/cm^2 for oxidation current density, 35 ℃ for solution temperature and it can obtain 6~10μm grey and smooth coating for 30 min oxidation. The coating contains abundant anatase and a little magnesium titanate, and exhibites ceramics performance. A large number of porous with uinform diameter distributes throughout the coating, which exhibites a certain extent coarseness. The oxidation film has better hydrophilicity than titanium matrix in the bionic solution. Apatite with biological activity can form on the oxidation film when the oxidation film is soaked in a saturated solution of calcium and phosphorus.

[**Key words**] Titanium alloy; Biological ceramic film; Micro-arc oxidation; Biological activity

0 引 言

钛及钛合金因为良好的生物相容性而被作为人体植入材料大量应用于矫形外科、骨骼置换和各种关节的修复及口腔种植等外科手术中[1-4],已经成为最有发展前景的医用材料之一。但是,钛合金的导热性差,弹性模量低,不耐磨,与其他金属接触时容易发生接触腐蚀,在人体环境中易发生点蚀、电偶腐蚀、缝隙腐蚀等,限制了钛合金的使用[5]。在所有钛表面处理技术中,目前应用最多的是微弧氧化技术。微弧氧化(microarc oxidation,简称MAO)是主要针对铝、镁、钛等阀金属采用的一种表面处理工艺,工艺特点是氧化电压突破了传统的阳极氧化工作电压的范围(法拉第区),进入高压放电区,由于电极上发生了微等离子的放电,在电极上原位生成氧化膜。此膜层硬度高[6],同基体热膨胀系数接近,与基体结合强[7],耐磨、耐腐蚀性能优异等。因此,微弧氧化技术具有广阔的应用前景。但目前为方便在钛合金表面生长具有生物活性的羟基磷灰石,电解液中绝大多数含较高浓度的磷酸根离子,使水体富营养化[8]。

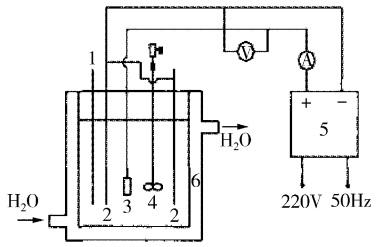
本文主要针对环保要求,选择无磷的电解液,研究了钛合金在此电解液中微弧氧化获得氧化膜的工艺,并对氧化膜的生物活性等进行了较系统的研究。

[收稿日期]2008-08-25
[作者简介]邓姝皓(1973-),女,湖南衡阳人,副教授,博士,主要从事材料电化学制备。

1 试验方法

1.1 试验工艺及装置

钛合金(Ti6Al4V)微弧氧化电解液由二次蒸馏水、硅酸盐、镁盐及添加剂配制。采用直流电源,氧化时间为30min,不锈钢板作阴极,钛板作阳极。置于循环水浴(DKB-50/A型超级恒温水槽,上海精宏实验设备有限公司)中,微弧氧化过程中不断搅拌使反应体系离子均匀。试验装置如图1所示。



1. 温度计 2. 不锈钢阴极 3.Ti 合金阳极 4. 搅拌器 5. 电源 6. 冷却装置

图 1 微弧氧化装置图

Figure 1 Schematic layout of the MAO anodizing equipment for Ti alloys

1.2 正交试验设计

微弧氧化优选工艺选用 4 因素 3 水平 $L_9(3^4)$ 进行正交试验，因素水平如表 1 所示，确定各工艺条件对氧化膜性能的影响。以膜层的厚度和膜层的溶膜时间作为试验结果的考核指标，采用 HCC-25 型电涡流测厚仪进行了膜厚测试。

表 1 因素水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal test

因素	$Mg^{2+}/(g\cdot L^{-1})$	$SiO_3^{2-}/(g\cdot L^{-1})$	$J_k/(mA\cdot cm^{-2})$	t/℃
1	5	30	125	25
2	7.5	40	165	35
3	10	50	205	45

1.3 氧化膜浸润性、生物活性和耐蚀性测试

采用上海高鸽工贸有限公司的 5μL 微量进样器，将固定容量为 5μL 的溶液悬空滴于氧化膜或钛合金基体上，静置 5min 后测量液滴直径，以比较不同氧化膜及不同溶液的浸润性，数据为 5 次测量的平均值。

将氧化膜样品分别浸泡在 SBF(Simulated Body Fluid，模拟体液)[7] 和 SCS(Superturated Calcium-phosphate Solution，过饱和磷酸钙溶液)中 21d[9]，使植入片表面生长过饱和钙磷物质，采用扫描电镜和能谱观察氧化膜表面和生长物质成分，用来检测氧化膜的生物活性。

耐腐蚀测试方法是利用铜和钛氧化膜组成原电池，以在 0.25mol/L HF 中氧化膜完全溶解后电位达到稳定时的时间作为衡量氧化膜的致密性和耐腐蚀性的标准。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果与讨论

本文利用正交设计法和平衡综合分析优化微弧氧化工艺，微弧氧化膜的厚度和膜层的耐腐蚀性是考察膜层的主要指标，其结果见表 2，极差 R(最大值与最小值之差)大的说明因素对指标的影响大。由于两者的极差不同，说明膜层的厚度与膜层的耐蚀性并没有直接的线性关系，膜层厚但若膜层不致密则耐蚀性不一定高，对厚度影响较大的因素不一定对耐蚀性能也影响大。

从表 2 结果可以看出，影响膜层厚度的主要因素是镁盐浓度，其次是溶液温度，再次之为硅酸盐浓度，影响最不显著的为氧化电流密度。而影响膜层耐腐蚀性的主要因素则是溶液中的镁盐浓度，其次就是电流密度，再次之为硅酸盐浓度，影响最不显著的为溶液温度。综合分析认为：1)镁盐浓度对于氧化膜厚度和耐腐蚀性的影响都是最显著的，从厚度考虑，取 5g/L 最好，从耐腐蚀性考虑，也以取 5g/L 最好，因此最优为 5g/L；2)硅酸盐对于氧化膜厚度和耐腐蚀性的影响都不显著，从厚度考虑，取 40g/L 最好，但从耐蚀性考虑，应该取 30g/L 最好，由于硅酸盐是膜层的主要组成来源，因此两者比较取 40g/L；3)由于电流密度对耐腐蚀性的影响比较显著，应取 205mA/cm² 最好，但其对氧化膜厚度的影响表现为最不显著，且电流过大，容易造成体系温度难以控制，因此取 165mA/cm² 最好，此外，两者比较以较温和的氧化电流密度更为适宜，因此取 165mA/cm²；4)温度对于氧化膜厚度影响较为显著，但对耐腐蚀性的影响则表现为最不显著，由于两者都以 35℃ 为最佳，因此取温度为 35℃。通过表 2 各因素对结果的综合平衡分析可以得出较好的试验方案为：镁盐 5g/L，硅酸盐 40g/L，添加剂 5g/L，氧化电流密度 165mA/cm²，溶液温度 35℃，即正交表中的 2#。为验证正交试验结果，在此最佳工艺条件下重新微弧氧化钛合金 30min，获得的氧化膜厚度为 9.5μm，溶膜时间达 39.8s。

表 2 正交试验结果的分析表

Table 2 Results of orthogonal test

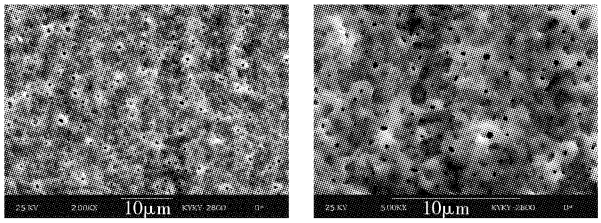
编号	$Mg^{2+}/(g\cdot L^{-1})$	$SiO_3^{2-}/(g\cdot L^{-1})$	$J_k/(mA\cdot cm^{-2})$	t/℃	溶膜时间/s	膜厚/μm
1	5	30	125	25	38.5	4.8
2	5	40	165	35	38	11
3	5	50	205	45	37.1	4.5
4	7.5	30	165	45	24.4	2.6
5	7.5	40	205	25	29.7	3.5
6	7.5	50	125	35	26.2	3.0
7	10	30	205	35	43.8	8.2
8	10	40	125	45	37.6	6.4
9	10	50	165	25	28.6	3.9
溶膜时间 $K1$	36.833	35.567	34.100	32.267		
溶膜时间 $K2$	26.767	34.067	29.300	34.967		
溶膜时间 $K3$	36.667	30.633	36.867	33.033		
溶膜时间 R	10.066	4.934	7.567	2.700		
溶膜时间 最佳	1	1	3	2		
厚度 $K1$	6.767	5.200	4.733	4.067		
厚度 $K2$	3.033	6.967	5.833	7.400		
厚度 $K3$	6.167	3.800	5.400	4.500		
厚度 R	3.734	3.167	1.100	3.333		
厚度 最佳	1	2	2	2		

2.2 钛氧化膜的表征分析

2.2.1 氧化膜的表面分析

钛合金在最优工艺条件下经微弧氧化后氧化膜为灰色，表面非常平整光滑，图 2 是其微观表面形貌的电镜扫描照片。由图可以看出，本试验制成的钛植入片氧化膜具有形状类似于火山口的一些细小的微孔，这是微弧氧化膜的表观特征[10]，氧化层孔的直径分布均匀、细小，孔径大约 0.4μm，孔密度大约 1.125×10^8 个/cm²，并且孔也较深，微观粗糙度较大。钛合金氧化膜无裂纹，表明膜层较薄且与基体间应力较小，两者结合较牢固。

钛合金微弧氧化膜层上存在孔隙是由于在阳极氧化过程中,在最初氧化电压下形成的薄的绝缘膜随着电压的升高存在火花放电,火花放电是电极电压高于电极表面已有膜层击穿电压的结果,这种现象首先发生在膜层的薄弱部位,即耐击穿电压能力差的部位,试样表面的气泡(氧)首先被击穿放电,产生等离子体,继而引起表面绝缘膜的介电击穿,因而在试样表面可以看到无数游动的弧点。当火光放电时,钛基体反应生成氧化膜,同时放出大量的热,在火光放电的区域温度甚至高达 2 000 ~ 3 000℃,而溶液的温度只有 30 ~ 60℃,两者间巨大的温差导致膜层中的溶液迅速汽化,而气体的排出将在膜层中留下空洞,这些微孔正是阳极析出气体的通道。由于击穿形成放电通道,使微弧氧化膜形成多孔,随后的氧化过程中,孔底气泡仍然首先被击穿放电,从而在膜内也形成 Ti 和氧的通道。



a 2 000×　　b 5 000×

图 2　微弧氧化膜的扫描电镜图像

Figure 2 The SEM Micrographs of microarc oxidation film on Ti alloy

钛合金表面的多孔氧化膜结构可使骨细胞长入其表面的孔隙中,大大提高了植入体与骨界面的结合强度,因而避免了脆断,能保证高的结合强度,同时微弧氧化膜层的多孔结构也使得材料表面对水或其它液体介质的浸润性要远高于钛基体,有利于医学上细胞培养基的附着和生长。并且,其孔径、多孔性、气孔密度以及粗糙度等因素与植入片和骨质的结合强度也有很大的关系,因此,从扫描电子显微镜上看到的这个样品是有利于骨质生长的。

从生物活性角度来看,希望得到的孔越深越好,但作为植入材料,也希望材料耐体液腐蚀性好。从扫描电镜检测结果可看出,孔比较深,而从正交设计试验中的耐腐蚀性测试中可看出,样品有非常好的耐腐蚀性。这说明钛合金微弧氧化膜确如文献报道的为双层膜结构[11],靠近钛合金基体的部分是致密无孔的内氧化膜,而在内氧化膜外又有一层布满微孔的外氧化膜。

2.2.2　氧化膜的相组成分析

图 3 为最佳工艺条件所得氧化膜层的 X 射线衍射图。由图 3 可看出,微弧氧化膜层的主要成分是锐钛矿型 TiO_2,还有少量的钛酸镁和 SiO_2,膜层中这些相的存在是由于氧化电解液中含有的镁盐、硅酸盐及添加剂与基体 Ti 反应导致的。本研究的氧化膜的主要组成物质是锐钛矿型的 TiO_2,与此前许多文献报道的实验所得 TiO_2 都是金红石型相比,此次研究得到锐钛矿型 TiO_2 对研究生物活性具有重要的意义。由于 TiO_2 对于有机体来说属于异物,表面不易被生物组织认同,因此当植入机体后,机体会对植入片表面表现出异物反应,具体为吞噬异物或者包裹异物(通常形成纤维包裹层)。但这种包裹过程,需要一定时间,正是在这一段时间内,材料表面与组织液间所发生的物理、化学变化对材料的骨性结合起着关键性的作用。凡是能在纤维包裹层形成前,在材料表面形成类骨质钙磷矿化层的材料,则无论材料内部成分怎样,只要对生物组织无毒或化学性质稳定,均可与骨组织形成骨性结合。金红石型 TiO_2 由于结构致密,表面的羟基含量和粗糙度都较锐钛矿型 TiO_2 要低,因此表面生长羟基磷灰石的性能也低于锐钛矿型 TiO_2 膜层。在本文的 X 射线衍射谱中观察到大量锐钛矿型 TiO_2 的存在,说明了本研究样品比文献[11]所做的研究具有更高的生物活性。

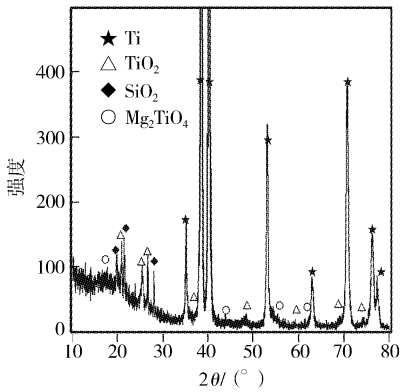


图 3　钛合金微弧氧化膜的 X 射线衍射谱

Figure 3 X-ray diffraction spectrum of microarc oxidation film on Ti alloy

2.3　钛氧化膜的性能分析

2.3.1 氧化膜浸润性分析

二氧化钛薄膜表面的浸润性对其生物活性有重要影响,因此对其研究具有重要意义。3 种样品(文献[11]样品、本试验样品、纯钛片样品)分别在 SCS、SBF、蒸馏水中的浸润性试验分析比较结果列于表 3。其中,文献[11]样品同为对钛片微弧氧化处理后的样品,其成分为金红石型 TiO_2。从比较结果可以发现,本试验样品在 3 种溶液中的浸润性都优于另两种样品。这是由于经过微弧氧化,在钛片的表面生成了一层锐钛矿型 TiO_2 氧化膜,这层氧化膜具有均匀的细孔,使样品表面的粗糙度和比表面积大大增加,因此浸润性必然要优于光滑的纯钛片和致密的金红石型 TiO_2 氧化膜样品。

表 3　各种钛植入片在仿生溶液与纯水中的浸润性比较

Table 3 The hydrophilicity of different samples

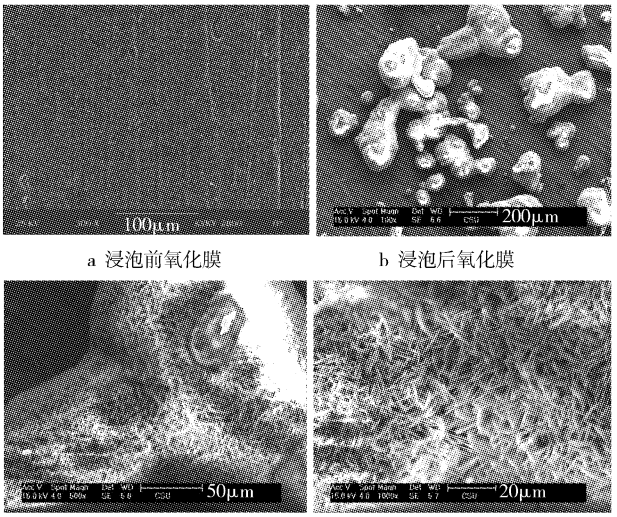
样品	纯水/mm	SCS/mm	SBF/mm
Ti 板	3.0	3.73	3.76
文献[11] 样品	3.1	3.7	4.2
本试验成膜样品	3.2	3.83	7.4

2.3.2　氧化膜生物活性分析

模拟体液(SBF)的离子浓度与人体血浆极其相近,体外模拟结果与体内结果具有较好的吻合性,已经成为材料生物活性的评价标准。常见的仿生溶液有模拟体液(SBF)、过饱和磷酸钙盐溶液(SCS)、加速钙化溶液(ACS)等。本研究将钛合金氧化膜在 SBF 和 SCS 中浸泡一定时间后,通过观察其表面有无生成磷灰石及其成分来检验其生物活性。

图 4 是经微弧氧化后的钛合金氧化膜在 SCS 中浸泡前后的扫描照片。由图 4 可以看出,经过在 SCS 溶液中 21d 的浸泡后,样品表面出现了大量的颗粒,经放大可以发现是由许多小的片状晶体组成的颗粒出现沉积,这与文献[12]报道的比较一致。说明样品在 SCS 溶液中浸泡,其表面会出现物质沉积。

图 5 是经微弧氧化后的钛合金氧化膜在 SBF 中浸泡前后的



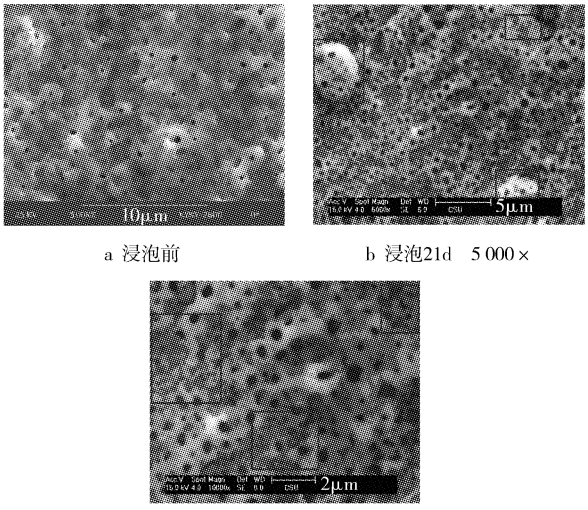
a 浸泡前氧化膜 b 浸泡后氧化膜

c 浸泡后沉积颗粒 d 单个颗粒放大观察

图4 样品在SCS溶液中浸泡21d的SEM图像

Figure 4 The SEM micrographs of sample soaked in SCS solution for 21 days

扫描照片。经过在SBF溶液中浸泡21d后,在“火山口”样貌的周围出现了点状颗粒,如图5所示。有文献[12]报道,在模拟体液中钛氧化膜表面会生成磷灰石,其主要形态为片状、颗粒状和沙丘状。通过SEM无法确定在样品表面生成的点状颗粒为磷灰石。但通过和文献所示的SEM图片相比较,同文献中所述相同,样品不仅在火山口附近生成了点状颗粒,并且在整个膜层表面都有物质将孔洞覆盖,这说明本试验样品在模拟体液中具有良好的羟基磷灰石生长性能。



a 浸泡前 b 浸泡21d 5 000×

c 浸泡21d 10 000×

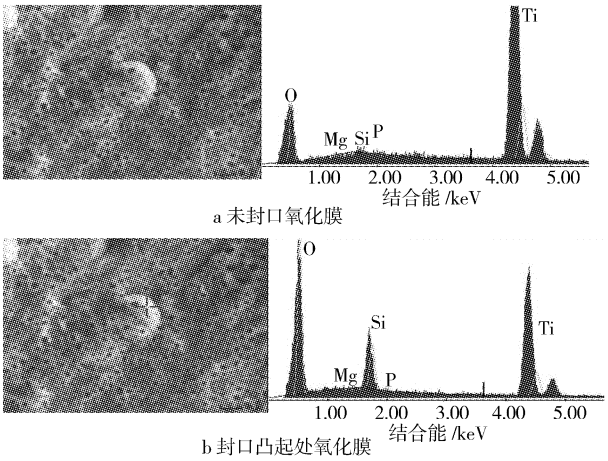
图5 样品在SBF溶液中浸泡21d前后的SEM图像

Figure 5 The SEM micrographs of sample soaked in SBF solution for 21 days

二氧化钛的生物活性来源于晶态结构,以及结晶带来的丰富的Ti—OH功能团[13],能有效地在SBF和SCS中诱导羟基磷灰石的形核。在此类仿生溶液中,二氧化钛首先水解使其表面羟基功能团带负电,并引起仿生溶液的pH值升高,从而使Ca^{2+}和HPO_4^{2-}离子的活度积增大,因此磷灰石在钛合金氧化膜表面沉积。虽然金红石也含有足够的Ti—OH功能团,与锐钛矿一样可以在SBF中有效地诱发羟基磷灰石的沉积,但由于过于致密的结构,使其表面积低于锐钛矿型,因此锐钛矿型的TiO_2更易于诱发磷酸钙成核和沉积[14]。

2.3.3 Ca、P的能谱(EDS)分析

图6和图7是样品分别在SBF和SCS中浸泡21d后的EDS分析,相应的成分结果分别列于表4和表5。通过分析表4中由EDS所得样品表面各元素组成可以看到,SBF溶液中浸泡21d后,封口氧化膜表面的颗粒点中出现了P和Ca,虽然Ca、P元素的含量都不高,质量分数分别为0.65%和0.83%,但均高于浸泡时未产生沉积封口的氧化膜中Ca和P的含量,这说明样品具有一定的生物活性,因此浸泡后才会有钙、磷物质产生。在SCS中浸泡21d后,膜层出现了非常明显的Ca、P元素的特征峰,它们在膜层中的质量分数分别达到了23.26%和28.1%(见表5),证明有大量钙磷盐物质在样品表面生成,与未被钙磷盐

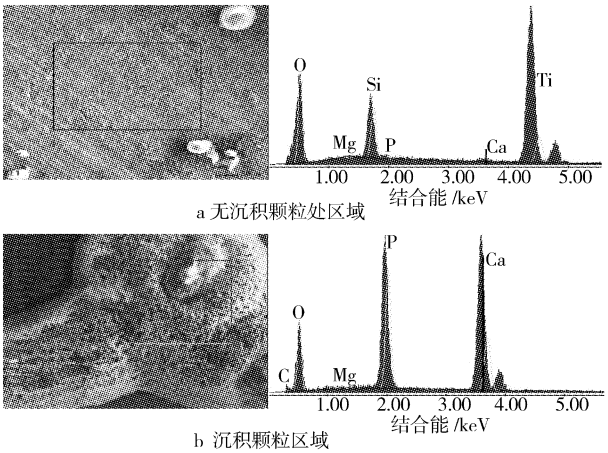


a 未封口氧化膜

b 封口凸起处氧化膜

图6 样品在SBF溶液中浸泡21d的EDS点分析

Figure 6 EDS analysis of sample soaked in SBF solution for 21days



a 无沉积颗粒处区域

b 沉积颗粒区域

图7 样品在SCS溶液中浸泡21d的EDS区域分析

Figure 7 EDS analysis of sample soaked in SCS solution for 21days

表4 样品在SBF溶液中浸泡21d各成分含量分析

Table 4 Chemical composition of film soaked in SBF solution for 21 days

分析点	P/%	Ca/%	Mg/%
未封口处	0.59	极少	0.23
封口处	0.83	0.65	0.42

覆盖的氧化层的 EDS 分析比较，发现其钙、磷含量都显著要高，这说明了植入片浸泡于 SCS 中较 SBF 中更易生长出具有生物活性的钙磷盐物质。

表 5　样品在 SCS 溶液中浸泡 21d 各成分含量分析

Table 5 Chemical composition of film soaked in SCS solution for 21 days

分析区域	P/%	Ca/%	Mg/%
无沉积表面	0.84	1.65	0.24
有沉积表面	28.1	23.26	0.68

通过计算，在 SBF 和 SCS 中形成的生物活性物中 Ca 与 P 原子比分别为 1.27 和 1.56，均小于 1.67，是非化学计量的磷灰石，说明生成的是缺钙的磷灰石，但相比人骨中的 Ca 与 P 原子比 1.61，在 SCS 中获得的物质更接近人体，这主要归因于 SCS 中 Ca 含量较高的缘故。通过对表 4 和表 5 成分的分析比较还可以看出，在浸泡前膜层中的镁含量非常小，但经仿生溶液浸泡后，表面膜中镁含量显著上升。这说明在微弧氧化时，电解液中加入的镁盐并没有充分参与成膜生成钛酸镁，因此氧化膜本身含镁量很低。但镁盐的加入可以与钛生成钛酸镁，会增加植入片的生物活性[15-16]，并可以通过稳定化 Ca-P 相而影响其结晶的生长速度。由于仿生溶液中含有镁离子，与氧化膜中的钛酸镁具有亲合性，因此经浸泡后，氧化膜中镁含量上升，这也间接说明含有钛酸镁的氧化膜具有生物活性。

3　结　论

1）钛合金表面微弧氧化生物陶瓷层制备的最优化工艺为：镁盐 5g/L，硅酸盐 40g/L，添加剂 5g/L，氧化电流密度 165mA/cm^2，溶液温度 35℃，氧化时间为 30min，可获得 6 ~ 10μm 的灰色氧化膜。

2）氧化膜表面光滑，微观下多孔，孔径均匀，膜层含有大量锐钛矿相及少量钛酸镁相。对仿生液浸润性好，经其浸泡后膜层表面生长出类磷灰石物质，说明膜层具有生物活性。

[参 考 文 献]

[1] Van T B, Brown S D, Wirtz G P, et al. Mechanism of anodic spark deposition [J]. American. Soc. Bull., 1977, 56(6): 563-566

[2] Athy wang. The use of titanium for medical applications in USA [J]. Journal of Materials Science and Engineering A, 1996, 213: 134-137

[3] 邓迟，王勇. 稀土对激光熔覆生物陶瓷涂层纵截面组织形貌的影响[J]. 表面技术，2006，35(2)：31-33

[4] 徐益，秦传江，赵柏森，等. 钛基羟基磷灰石涂层的界面结构及梯度设计[J]. 表面技术，2005，34(1)：58-61

[5] 张玉梅，郭天文，李佐臣. 钛及钛合金在口腔科应用的研究方向[J]. 生物医学工程学杂志，2000，17(2)：206-208

[6] Mano Chlm, Warriera, Manochas, et al. Microstructure of carbon-carbon composites reinforced with pitch-based ribbon-shape carbon fibers [J]. Carbon, 2003, 41(7): 1 425-1 436

[7] Lee K J, Chen Z Y. Microstructure study of pan-pitch-based carbon-carbon composite [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82: 428-434

[8] 王佩维，魏竹波，王燕. 洗涤剂中磷酸盐与水质保护的研究与建议[J]. 日用化学品科学，2003，26(6)：250-253

[9] 李亚东，刘敬肖，史非，等. 高浓度模拟体液仿生合成快速制备羟基磷灰石涂层[J]. 生物医学工程学杂志，2007，24(6)：1 314-1 318

[10] 李健学，张玉梅，憨勇. 占空比和脉冲频率对钛微弧氧化表面处理后与瓷结合强度的影响[J]. 实用口腔医学杂志，2007，23(1)：19-22

[11] 邓姝皓，易丹青，林双平，等. 钛的直流阳极氧化工艺研究[J]. 电镀与精饰，2006，28(5)：15-20

[12] 梁芳慧，王克光，周廉. 不同过饱和钙化溶液中多孔钛表面磷灰石层的形成[J]. 稀有金属材料与工程，2004，33(2)：166-170

[13] 王力平. 医用钛表面生物活化的研究[D]. 成都：四川大学，2004. 23

[14] 张升才. 钛金属表面低温沉积晶态二氧化钛薄膜及其体外生物活性[D]. 杭州：浙江大学，2005. 37-38

[15] 成炜，陈吉华，马楚凡，等. 纯钛种植体表面不同化学组成微弧氧化膜的结构与成分分析[J]. 中国美容医学，2007，16(1)：107-110

[16] Young-Taeg Sul, Carina Johansson, Eungsun Byon, et al. The bone response of oxidized bioactive and non-bioactive titanium implants [J]. Biomaterials, 2005, 26: 6 720-6 730

专利名称：工业废磷化液的处理方法
专利申请号：00122933.8　　**公开号**：1340466
申请人：刘序达
地址：116041 辽宁省大连市旅顺口区斯大林路 6 号乙-201

本发明提供一种工业废磷化液的处理方法，包括如下步骤：a. 析出废磷化液中的铁；b. 析出废磷化液中的重金属；c. 向已析出重金属的废磷化液中加入转化剂，经搅拌蒸发后，分离得磷-钾化合物、氮-钾化合物及磷-氮化合物；d. 以 b 步骤所析出的重金属制取氧化镍、氧化锌。将工业废磷化液中的重金属、磷和氮进行处理，避免“赤潮”现象的发生，保护环境；所生成的产品可以合成为新磷化液及复合肥，不产生二次污染。

专利名称：真空成膜装置用部件及使用该部件的真空成膜装置及其舰板装置
专利申请号：00804326.4　　**公开号**：1341158
申请人：东芝株式会社
地址：日本东京

一种真空成膜装置用部件，具有部件本体和形成于所述部件本体表面的喷镀膜。喷镀膜具有局部峰顶平均间隔 S 为 50 ~ 150μm 范围、最大谷深 R_v 和最大峰高 R_p 分别为 20 ~ 70μm 范围的表面粗糙度。喷镀膜具有从维氏硬度 HV30 以下的 Al 系喷镀膜、维氏硬度 HV100 以下的 Cu 系喷镀膜、维氏硬度 HV200 以下的 Ni 系喷镀膜、维氏硬度 HV300 以下的 Ti 系喷镀膜、维氏硬度 HV300 以下的 Mo 系喷镀膜和维氏硬度 HV500 以下的 W 系喷镀膜中选择的低硬度覆膜。采用这种真空成膜装置用部件，能在成膜工序中稳定而有效地抑制粘附在部件上的成膜材料的剥离，并能大幅度削减装置清洗及部件交换等的次数。舰板具有同样的喷镀膜。真空成膜装置将上述真空成膜装置用部件适用于被成膜试料保持部、成膜源保持部、防粘附部件等。