

微波诱导羟基磷灰石/钛合金界面反应的研究

黄朝^{1,2}, 吴宇¹, 夏海滨², 王贻宁², 王爱华¹

(1. 华中科技大学 材料科学与工程学院, 武汉 430074;

2. 湖北省口腔基础医学重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 武汉 430079)

[摘要] 为改善钛合金和 HA 涂层的界面相容性, 采用电泳法在钛合金表面预先沉积均匀的 HA 涂层, 再于 1200 °C 下进行微波处理。通过对涂层相结构的分析, 证明在微波诱导作用下, 形成了梯度结构的涂层。梯度过渡层由 TiO₂ 和 TiO 组成的致密氧化层、CaTiO₃ 和微量 HA 组成, 能够缓解 HA 涂层与钛合金热膨胀系数不匹配的问题, 减少涂层开裂, 提高涂层与基体的结合强度。

[关键词] 羟基磷灰石; 钛合金; 电泳沉积; 微波诱导; 界面反应

[中图分类号] TG151.7; TM924.76; TB43 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-3660(2013)01-0053-03

Study on Hydroxyapatite/Titanium Alloy Interface Reaction Induced by Microwave

HUANG Zhao^{1,2}, WU Yu¹, XIA Hai-bin², WANG Yi-ning², WANG Ai-hua¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Hubei-MOST KLOS & KLOBME, Wuhan 430079, China)

[Abstract] In order to improve the interface compatibility between titanium alloys and hydroxyapatite (HA) coating, a uniform HA coating was fabricated by electrophoretic deposition firstly, then the coating was treated in microwave at 1200 °C. Through the analyzing the phase structure of the coating, it is proved that a gradient coating is obtained by microwave inducement. The gradient coating is composed of oxide layer with TiO₂ and TiO, CaTiO₃ and a minute amount of HA. Because the gradient structure can alleviate the mismatch of thermal expansion coefficient between HA and titanium alloys, less cracks and higher bonding strength can be obtained.

[Key words] hydroxyapatite; titanium alloy; electrophoretic deposition; microwave inducement; interface reaction

在钛合金表面涂覆羟基磷灰石(HA)涂层, 能够克服 HA 脆性大、耐疲劳性能差等缺点, 可以充分结合 HA 的优良生物性能和钛合金的优良力学性能^[1-3], 是当前生物医学材料的研究热点之一。

制备 HA 涂层的方法中, 电泳沉积法由于设备简单、成本低廉、操作方便、涂层结构和厚度便于控制, 因此获得广泛应用^[4-6]。一般来说, 电泳沉积出来的涂层结合强度不高, 需经过后续热处理使其致密化。与常规烧结相比, 微波烧结具有加热速度快、可整体加热等特点, 烧结后的粒子为纳米或亚微米级^[7-8]。将电泳沉积和微波烧结方法相结合, 可得到颗粒尺寸较小、生物活性较高、无裂纹的 HA 涂层。

1 实验

1.1 钛基材与前处理

将 Ti-6Al-4V 棒材切割成 $\phi 18 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的试样,

经机械打磨至表面均匀、光亮, 在常温下浸入酸洗液中浸蚀 60 s, 取出后立即投入流动水中清洗, 迅速去除表面酸液, 最后用蒸馏水冲洗干净, 置于 60 °C 烘箱中烘干, 备用。酸洗液为 40% 的氢氟酸与 65% ~ 68% (百分数均为质量分数) 的硝酸按体积比 1 : 3 混合而成。

1.2 悬浮液及 HA 涂层的制备

用正丁醇(分析纯)作为分散介质, 将 HA(平均粒径为 20 nm) 加入其中, 质量浓度为 20 g/L, 再添加 12 mL/L 的三乙醇胺, 用硝酸调节悬浮液 pH 值至 6。悬浮液经超声分散 1 h, 静置陈化 1 d 后, 实施沉积。

用两平行不锈钢片(50 mm×25 mm×3 mm)作为电极, 其中有凹槽的不锈钢片作为阴极, 钛试样放入凹槽中, 与不锈钢片紧密接触。用 JY-600C 型电泳仪提供稳定直流电压, 沉积电压为 100 V, 阴、阳两极间距为 10 mm。沉积一定时间后, 将样品取出, 放入 60 °C 的烘箱中干燥, 待后续处理。

[收稿日期] 2012-10-21; [修回日期] 2013-01-04

[基金项目] 国家“973”项目(2012CB619600)

[作者简介] 黄朝(1987—), 男, 江西人, 硕士生, 主攻生物钛合金的表面改性。

[通信作者] 王爱华(1963—), 男, 湖北人, 博士, 副教授, 主要研究方向为激光表面处理和生物钛合金表面改性。

1.3 HA 涂层的微波处理

在 HAMiLab-V1500 微波高温真空实验炉中进行热处理,以高纯氩气作为保护气氛,以防止钛合金基材在高温下被过度氧化。先以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 0.5 h ,使涂层中的有机物挥发;再以相同的速度升温至 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 0.5 h ;最后试样随炉冷却,降至室温后取出。

1.4 涂层的结构表征

用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(日本株式会社)观察涂层的表面形貌。用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司)分析涂层的物相组成。

2 结果与讨论

2.1 沉积时间对沉积量的影响

如图 1 所示,随着沉积时间延长,涂层沉积量增加,前期增长较快,后期增速放缓。如图 2 所示,随着沉积时间延长,沉积电流前期下降较快,后趋于平缓。

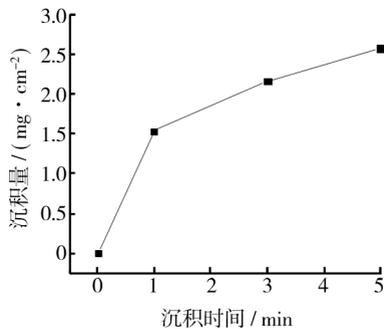


图 1 沉积量随沉积时间的变化

Fig. 1 Effect of deposition time on deposition mass

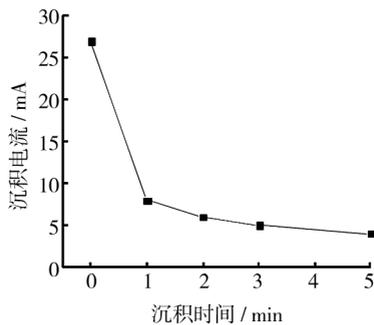


图 2 沉积时间对沉积电流的影响

Fig. 2 Effect of deposition time on deposition current

悬浮液中必须有带电粒子是电泳沉积的基本条件。首先,悬浮液中的 HA 粒子通过与正丁醇、三乙醇胺发生质子交换^[9]和吸附硝酸电离的 H^+ 而带正电。HA 粒子带电后,当电压超过临界电压时,电场为其提供驱动力,使其沿电场方向发生定向移动,在阴极表面聚集并形成具有粘附性的沉积层。在沉积初期,电阻

较小,沉积速度较快,随着沉积时间的延长,沉积速度慢慢降低,使得涂层沉积量的增速变缓。电泳过程中的沉积量 W 可用以下关系式表示^[9]:

$$W = c\mu Ut/d \quad (1)$$

式中: c 为悬浮液中粒子的浓度; μ 为体系动力学黏度; U 为驱动粒子迁移的电压,该电压称为有效电压,即外加电压与电泳沉积层产生的电压之差; t 为沉积时间; d 为两电极间的距离。

从式(1)中可以看出,沉积时间 t 增加,HA 沉积量增加,从而沉积层增厚。沉积层的电阻随厚度增加而增大,体系的外加电压大部分施加在 HA 沉积层上,加之随着沉积时间的延长,驱动悬浮液中 HA 粒子迁移的电压逐渐减小,HA 粒子运动速度逐渐降低,因此沉积电流逐渐减小^[10]。

从图 1 和图 2 中可以看出,随着沉积时间进一步延长,HA 的沉积量增加很慢,电流到后期逐渐降低至零,以至外加电压全部施加在已沉积的 HA 涂层上。所以想单纯通过延长沉积时间来增加 HA 涂层的厚度,效果不会明显,可考虑增大沉积电压或减小电极间距。

2.2 沉积时间对涂层表面形貌的影响

图 3 为沉积并烧结后的涂层表面形貌。如图 3a 所示,沉积时间为 1 min 时,涂层中粒子的粒径较小,均为亚微米级($0.2\sim 0.9\text{ }\mu\text{m}$),且涂层均匀、致密。如图 3b 所示,沉积时间为 3 min 时,粒子的粒径为 $0.3\sim 1.3\text{ }\mu\text{m}$,存在大颗粒,涂层变得不均匀。如图 3c 所示,沉积时间为 5 min 时,粒子的粒径为 $0.4\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$,但涂层与沉积 3 min 的相比,显得更为均匀。

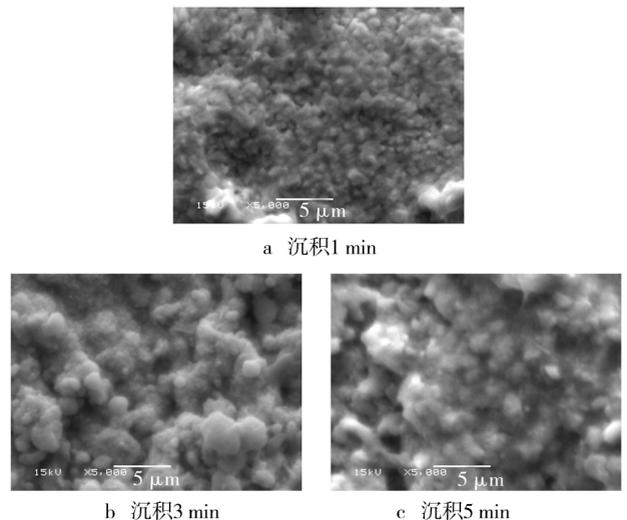


图 3 涂层的表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of coatings

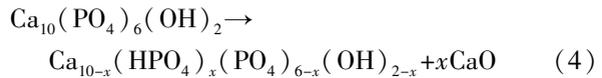
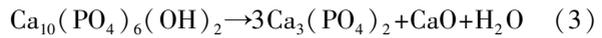
在电极之间加上电压之后,已经带上电荷的 HA 粒子在电极之间泳动,逐渐沉积到基体的表面,在电场强度相同的情况下,尺寸越小的粒子移动速率越大,优

先沉积在基体表面。沉积时间为 1 min 时,由于时间较短,沉积到钛合金表面的只是尺寸较小的粒子,故形成的涂层较为均匀、致密,且烧结后,粒子的粒径较小。沉积时间为 3 min 时,粒径较大的粒子也移动到了基材附近并沉积上去,这些粒子沉积在较早沉积的小粒子表面,因此涂层表面同时存在大、小粒子,使得涂层表面出现不均匀性。沉积时间为 5 min 时,粒子粒径与沉积 3 min 的基本相同,不过由于时间的延长,大的粒子有足够的时间寻找空位进行沉积,故涂层的均匀性有一定提高。可见在沉积电压和电极间距合适的条件下,延长沉积时间能得到性能更好的涂层。

2.3 沉积时间对涂层相结构的影响

图 4 为不同沉积时间所得涂层的相结构。沉积时间为 1 min 时,涂层主要成分为 TiO_2 和 TiO ;沉积时间为 3 min 时,涂层中除主要成分 TiO_2 和 TiO 外,还生成了 CaTiO_3 ,并有微量未发生分解的 HA;沉积时间为 5 min 时,涂层组成相仍为 TiO_2 , CaTiO_3 , TiO 和微量的 HA。此外,随着沉积时间的延长, TiO_2 和 TiO 的相对含量逐渐减少, CaTiO_3 相对含量增加,且有微量 HA 未发生分解。

为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 CaO ,也可能分解为缺钙羟基磷灰石 $[\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}]$ 和 CaO ,其反应方程式见(3)和(4)式。沉积时间为 3 min 时,XRD 图谱中没有 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的峰,而缺钙羟基磷灰石可能与 HA 衍射峰重叠,故生成缺钙羟基磷灰石的概率更大。 CaTiO_3 是 HA 分解产生的 CaO 与基材表面氧化产生的 TiO_2 反应的结果,反应方程式见(5)式。出现较强 Ti 衍射峰的原因是:在 HA 发生分解之前,氧气通过 HA 粒子之间的空隙与基材发生反应,生成 TiO_2 和 TiO ,因沉积的 HA 涂层相对较厚,通过 HA 粒子之间的空隙与基材接触的氧气较少,导致氧化层比较薄;此外,HA 发生分解后,残留量很少,且生成的 CaTiO_3 量较少;所以 X 射线能够穿透表面涂层,从而图谱出现基材 Ti 的衍射峰,且强度较高。



沉积时间为 5 min 时,涂层的主要成分为 TiO_2 ,与沉积时间短的涂层相比,其衍射峰的相对强度有所降低,此外 TiO 和 Ti 衍射峰的相对强度也降低, CaTiO_3 衍射峰的相对强度则明显增加。 CaTiO_3 衍射峰强度增加的原因是:沉积时间延长,HA 涂层增厚,烧结过程中 HA 分解生成的 CaO 增多,因此根据反应式(5)生成的 CaTiO_3 含量就增加。 TiO_2 和 TiO 衍射峰强度降低的原因有以下几方面:其一,涂层增厚,从 HA 粒子空隙中进入并与基材表面接触的氧气减少,导致基材氧化生成的 TiO_2 和 TiO 减少;其二,反应式(5)的进行导致 TiO_2 减少;其三,过渡层上层的 CaTiO_3 增多,其厚度也相应增加,X 射线不易穿透,故检测到的 TiO_2 和 TiO 的含量也减少。尽管基材表面生成的氧化物减少,导致氧化层减薄,但在界面处生成的 CaTiO_3 增多,此时涂层比沉积时间 3 min 时的厚,故 Ti 衍射峰的相对强度降低较多。

3 结论

1) 随着沉积时间的延长,开始阶段的沉积量增加较快,涂层增厚;后期的沉积量增加减缓,但涂层均匀性提高。通过延长沉积时间来提高涂层厚度的效果不明显,可考虑增加沉积电压或减小电极间距。

2) 微波诱导下,钛合金表面生成一层由致密氧化膜、 CaTiO_3 及微量 HA 组成的梯度过渡层,能缓解 HA 与钛合金热膨胀系数不匹配的问题,减少涂层开裂,提高涂层与钛合金的结合强度。

(下转第 74 页)

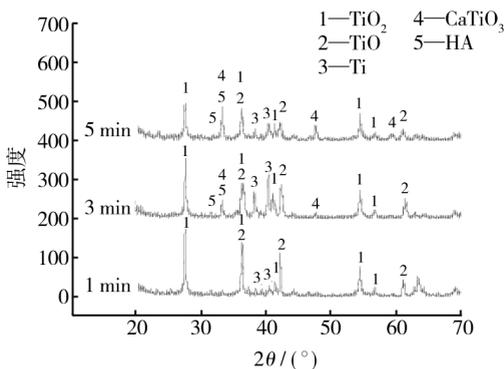


图 4 涂层的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of the coatings

在氧气充足的情况下,加热过程中,Ti 易被氧化成 TiO_2 ,但在本实验中,烧结时充入氩气作为保护气氛,因此炉膛中含氧量不足,表层 Ti 不能被完全氧化成 TiO_2 ,有一部分被氧化成 TiO :



沉积时间较短时,沉积粒子尺寸较小且活性较高,HA 易在 TiO_2 的催化作用下发生分解,加之沉积的 HA 涂层较薄,故烧结后,衍射图谱中基本没有 HA 相对应的衍射峰,其含量可忽略。烧结过程中的一段时间内,基材基本上直接与烧结气氛接触,表面生成一层以 TiO_2 为主,兼有 TiO 的氧化层,且该氧化层较厚,X 射线不易穿透,故沉积时间为 1 min 时, TiO_2 和 TiO 衍射峰较强,Ti 的衍射峰较弱。

HA 在 TiO_2 的催化作用下发生分解,其产物可能

几方面的原因共同导致了拉应力的出现。

3 结论

工作气压对 Mo 薄膜的结晶质量和表面质量起着重要的作用。在 0.2 ~ 2.4 Pa 范围内,随着工作气压增大,薄膜表面粗糙度增加,微观应力、晶粒尺寸均呈现先减小、后增大的变化趋势。在工作气压为 0.8 Pa 时,制备的薄膜晶粒细小,微观应力值最小。

[参 考 文 献]

- [1] GORDILLO G, GRIZALEZ M, HERNANDEZ L C. Structural and Electrical Properties of DC Sputtered Molybdenum Films [J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 1998, 51(3/4): 327.
- [2] ASSMANN L, BERNEDE J C, DRICI A, et al. Study of the Mo Thin Films and Mo/CIGS Interface Properties [J]. *Appl Surf Sci*, 2005, 246(1/2/3): 159.
- [3] 赵志明, 丁宇, 曹智睿, 等. GIGS 薄膜太阳能电池用 Mo 背电极的制备与结构性能研究 [J]. *材料导报 B*, 2011, 25(6): 74—77.
- [4] IWATA S, YAMAMOTO N, KOBAYASHI N, et al. A New Tungsten Gate Process for VLSI Applications [J]. *IEEE Trans Electron Devices*, 1984, 31(9): 1174.
- [5] SHAH P L. Refractory Metal Gate Processes for VLSI Application [J]. *IEEE Trans Electron Devices*, 1979, 26(4): 631.
- [6] KINOSHITO H, KURIHARA K, MIZOTA T, et al. Sort X-ray Reduction Lithography Using Multilayer Mirrors [J]. *J Vac Sic Tech B*, 1989(76): 1648.
- [7] THIEME J, GLEBER S, MITREA G, et al. Microscopy and Spectromicroscopy with Soft X-ray [J]. *Optics Precision Eng*, 2007, 15(12): 1878.
- [8] 王洪昌, 王占山, 秦树基, 等. 软 X 射线 Mo/Si 多层膜反射率拟合分析 [J]. *光学学报*, 2003, 23(11): 1362—1365.
- [9] 涂昱淳, 宋竹青, 黄秋实, 等. 磁控溅射制备横向梯度分布的 Mo/Si 周期多层膜 [J]. *强激光与粒子束*, 2011, 23(9): 2419—2422.
- [10] 李学丹, 万学英, 姜祥祺, 等. 真空沉积技术 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1994.
- [11] 齐红基, 易葵, 贺洪波, 等. 溅射粒子能量对金属 Mo 薄膜表面特性的影响 [J]. *物理学报*, 2004, 53(12): 4398—4404.
- [12] 张茂国, 陈华. 磁控溅射法制备硅钼薄膜及其性能表征 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(7): 1158—1161.
- [13] KLABUNDE F, LOHMANN M, BLASING J, et al. The Influence of Argon Pressure on the Structure of Sputtered Molybdenum: from Porous Amorphous to a New Type of Highly Textured Film [J]. *J Appl Phys*, 1996, 80(11): 6266—6273.
- [14] 吴永刚, 曹二华, 王占山, 等. X 射线激光自支撑 Mo 滤光膜的制备及特性研究 [J]. *光学仪器*, 2001, 23(5/6): 144—148.
- [15] 朱继国, 丁万昱, 王华林, 等. Ar 气压对直流脉冲磁控溅射制备 Mo 薄膜性能的影响 [J]. *微细加工技术*, 2008(4): 35—38.

(上接第 55 页)

[参 考 文 献]

- [1] XIAO Feng-juan, ZHANG Ying, YUN Li-jiang. Electrophoretic Deposition of Titanium/Silicon-substituted Hydroxyapatite Composite Coating and Its Interaction with Bovine Serum Albumin [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2009, 19: 125—130.
- [2] FATHI M H, HANIFI A, MORTAZAVI V. Preparation and Bioactivity Evaluation of Bone-like Hydroxyapatite Nanopowder [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 201: 536—542.
- [3] VELASCO-ORTEGA Eugenio, JOS Angeles, CAMEAN Ana M, et al. In Vitro Evaluation of Cytotoxicity and Genotoxicity of a Commercial Titanium Alloy for Dental Implantology [J]. *Mutation Research*, 2010, 702: 17—23.
- [4] 王周成, 倪永金, 黄金聪. 悬浮液粉体含量对电泳沉积羟基磷灰石涂层的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(5): 626—630.
- [5] HAMAGAMI Jun-ichi, ATO Yuki, KANAMURA Kiyoshi. Macroporous Hydroxyapatite Ceramic Coating by Using Electrophoretic Deposition and then Heat Treatment [J]. *Journal of Ceramic Society of Japan*, 2006, 114(1): 51—54.
- [6] XIAO Xiu-feng, LIU Rong-fang, TANG Xiao-lian. Electrophoretic Deposition of Silicon Substituted Hydroxyapatite Coatings from n-butanol-chloroform Mixture [J]. *J Mater Sci: Mater Med*, 2008, 19: 175—182.
- [7] 易健宏, 唐新文, 罗述东, 等. 微波烧结技术的进展与展望 [J]. *粉末冶金技术*, 2003, 2(6): 351—354.
- [8] SIDDHARTHAN A, SAMPATH KUMAR T S, SESHADRI S K. In Situ Composite Coating of Titania-hydroxyapatite on Commercially Pure Titanium by Microwave Processing [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204: 1755—1763.
- [9] BAI Yu, NEUPANE Madhav Prasad, PARK Il Song, et al. Electrophoretic Deposition of Carbon Nanotubes-hydroxyapatite Nanocomposites on Titanium Substrate [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2010, 30: 1043—1049.
- [10] 黄紫洋, 刘榕芳, 肖秀峰. 电泳沉积羟基磷灰石生物陶瓷涂层的研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(6): 591—597.