

钛合金表面微弧氧化/水热处理复合陶瓷层的性能研究

史兴岭, 王庆良, 葛世荣

(中国矿业大学材料科学与工程学院, 江苏 徐州 221116)

[摘要] 对微弧氧化后的 Ti6Al4V 合金表面进行了水热处理, 对处理后涂层的成分、形貌及其在 Hank's 模拟体液中的腐蚀性能进行了研究。试验结果表明: 水热处理后, 微弧氧化层中以无定形态钙磷酸盐存在的 Ca、P 元素转化为针状羟基磷灰石, 厚度约为 5 μm , 并在微弧氧化膜微孔边缘和底部优先生长。与微弧氧化层相比, 水热处理后涂层的粗糙度明显下降, 同时显微硬度下降约 1/3。电化学腐蚀试验表明: 微弧氧化显著改善了钛合金在模拟体液中的耐腐蚀性能; 水热处理钛合金自腐蚀电位低于纯钛合金, 但当处于人体电位 0.4 ~ 0.6V (vs. SCE) 范围时, 微弧氧化/水热处理钛合金的腐蚀电流比纯钛合金低 1 个数量级。

[关键词] 钛合金; 微弧氧化; 水热合成; 羟基磷灰石涂层; 电化学腐蚀

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0015-03

Properties of Composite Ceramic Layer by Microarc Oxidation and Hydrothermal Treatment on Titanium Alloy

SHI Xing-ling, WANG Qing-liang, GE Shi-rong

(College of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

[Abstract] Hydrothermal treatment was carried out on Ti6Al4V after microarc oxidation (MAO), resulting in a composite layer of TiO_2 and HA. Composition, morphology and corrosion performance in Hanks' solution of the composite ceramic layer were characterized. The experimental results show that after hydrothermal treatment, the amorphous Ca, P in MAO layer precipitate into needle-like HA crystals by about 5 μm in thickness which show preferential growth on the edge and bottom of micro-holes in ceramic layer. Surface roughness changes obviously after hydrothermal treatment, and the micro-hardness reduces significantly by about 1/3 in proportion. Electrochemical corrosion experimental results in SBF show that MAO improves the corrosion resistance of Ti6Al4V obviously. While E_{corr} of sample after hydrothermal treatment is lower than that of untreated Ti6Al4V, the corrosion current in the range of body potential of 0.4-0.6V (vs. SCE) is lower than that of the untreated one by one order of magnitude.

[Key words] Titanium alloy; Microarc oxidation; Hydrothermal treatment; HA layer; Electrochemical corrosion

0 引言

钛合金以其优良的生物相容性和力学性能被广泛应用于人体的关节、牙、骨等硬组织的替换^[1]。虽然钛合金具有足够的强度和韧性, 但医用钛合金的结构和性质与骨组织相差很大, 是一种惰性材料^[2], 加之表面钝态氧化膜的存在, 通常不能像生物活性材料那样与骨组织发生化学键性的结合, 它与骨的结合是一种机械锁合, 对机体组织的愈合无明显促进作用, 愈合时间较长。羟基磷灰石 (hydroxyapatite, HA), 是一种生物学性能优越的人工骨材料, 具有良好的骨细胞传导性和成骨性^[3], 已在临床上广泛使用。因此, 在钛合金上涂覆羟基磷灰石涂层已成为医用钛合金表面改性研究的重要方向之一。

目前在钛合金表面涂覆羟基磷灰石的方法有等离子喷

涂^[4]、脉冲激光沉积^[5]、溅射沉积^[6]、电化学沉积^[7]、电泳沉积^[8]、溶胶凝胶法^[9]等。其中, 等离子喷涂等在改性过程中产生的高温会导致羟基磷灰石分解、羟基丢失, 且内部应力过大, 在生物体内稳定性不理想。溶胶凝胶法等低温生成的 HA 与基体结合强度不高, 容易产生剥离、溶解。微弧氧化可以在钛合金表面得到微孔状原位生长的陶瓷膜, 并且 Ca、P 元素以无定形态存在其中, 经水热处理可得到原位生长的羟基磷灰石涂层。这种方法获得的羟基磷灰石涂层结合强度高, 而且结晶较完整, 具有良好的生物活性^[10]。以前的报道多对羟基磷灰石涂层的结构、形貌和化学组成进行了分析^[10-13], 而作为人工关节、种植牙等植入体材料, 生物活性、耐磨损性能和耐腐蚀性能将直接影响其使用的稳定性和使用寿命。本研究通过微弧氧化/水热合成方法获得羟基磷灰石涂层, 对涂层的三维形貌特征、显微硬度及耐腐蚀性能进行了研究。

1 试验材料和方法

试验用基体钛合金为医用 Ti6Al4V (TC4) 钛合金, 执行国标

[收稿日期] 2007-07-13

[基金项目] 国家自然科学基金项目 (50535050); 中国矿业大学基金项目 (2005B032)

[作者简介] 史兴岭 (1985-), 男, 山东临清人, 硕士, 研究方向为生物材料及生物摩擦学。

GB/T13810-1997。将合金棒切割成 $\phi 30\text{mm} \times 6\text{mm}$ 的试样,在 $\text{CaC}_2\text{H}_5(\text{OH})_2\text{PO}_4$ 和乙酸钙 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的混合溶液中进行微弧氧化,用去离子水超声波清洗干燥后,在 $\text{pH} = 13 \sim 14$ 的 NaOH 溶液中进行水热处理,温度 240°C ,保温时间为 4h 。所得试样经去离子水超声波清洗并干燥后备用。

用 D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪 (Rigaku 公司) 和 Finder-1 能谱仪 (KYKY 公司) 分析膜层的物相成分和元素的分布特征。用 S-3000N 型扫描电子显微镜 (Hitachi 公司) 观察羟基磷灰石涂层的表面形貌及断面形态, MicroXAM 超高精度表面三维形貌仪 (美国 ADE 公司) 分析表面结构特征。用 HXD-1000TM/LCD 显微硬度计 (上海泰明光学仪器有限公司) 测定膜层的显微硬度, 试验压力 1N , 保压时间 10s 。用 IM6ex 电化学工作站 (德国 ZAHNER Electric 公司) 测定未经处理的钛合金、微弧氧化处理以及微弧氧化/水热处理钛合金的阳极极化曲线, 评定其耐腐蚀性能, 试验介质为 Hank's 模拟体液。

2 试验结果及讨论

2.1 水热处理前后 XRD 分析

水热处理前后陶瓷层的 XRD 分析结果见图 1。由图谱可知, 水热处理后微弧氧化陶瓷膜表面生成了羟基磷灰石 (HA), 涂层中的无定形相 (图 1a 中 $25^\circ \sim 35^\circ$ 之间的弧状突起) 消失, 可以认为以无定形态存在的 Ca 和 P 基本转化为羟基磷灰石。羟基磷灰石衍射峰异常尖锐, 表明结晶状态良好, 其中 (002) 晶面衍射峰较强, 说明羟基磷灰石在微弧氧化膜表面的生长具有择优取向的特征, 沿 c 轴方向择优生长, 与文献 [12] 报道的结果相同。羟基磷灰石是由陶瓷层中的 Ca、P 元素扩散至表面进而形核长大, 由于扩散到表面时所带的能量不同, 引起各晶面生长速率的竞争, 而择优取向晶面则是一定温度、pH 值等条件下生长速率最快的晶面。

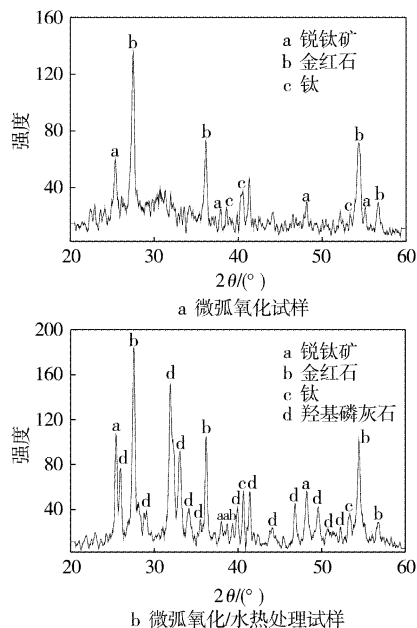


图1 微弧氧化钛合金水热处理前后的 XRD 图谱

Figure 1 XRD spectra of MAO sample and hydrothermal treatment

2.2 水热处理前后表面形态特征

微弧氧化陶瓷膜表面呈粗糙的多孔状结构, 见图 2a。水热处理后, 涂层的表面形貌特征发生了明显的变化, 如图 2b 所示。水热处理后, 微弧氧化膜的表面尤其是微孔的边缘生长出大量的晶体, 部分细小的多孔结构被其覆盖。图 2c 为水热处理样品表面的局部放大图片, 可以看到, 微孔周围的熔融凸起状表面析出一层颗粒状和针状羟基磷灰石, 微孔的边缘和内部可观察到大量交错的针状晶体。这是由羟基磷灰石在微弧氧化膜表面非均匀形核和择优取向生长所造成的。

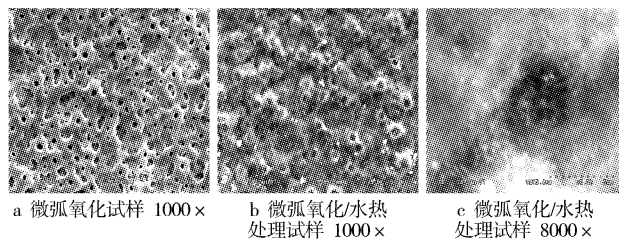


图2 钛合金微弧氧化及水热处理后的表面形貌

Figure 2 Surface morphologies of TC4 alloy after MAO, and hydrothermal treatment

图3 为水热处理前后试样表面三维形貌的扫描结果。可以看出, 微弧氧化膜表面的熔融突起具有类似火山口的轮廓特征, 水热处理后, 这种形态特征大大削减, 整个微弧氧化膜的表面均匀生长出细小的颗粒, 熔融突起和凹坑较为光滑的表面变得粗糙不平。结合 X 射线衍射及扫描电镜观察结果可知, 这些细小的颗粒为羟基磷灰石。

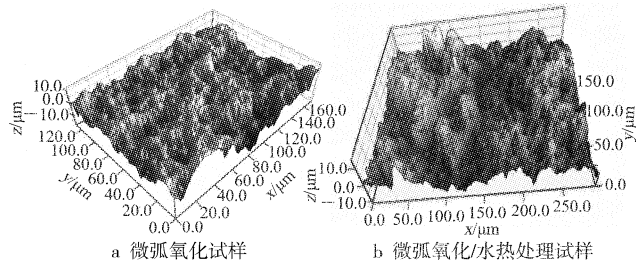


图3 钛合金微弧氧化层及水热处理后的表面三维形貌

Figure 3 Surface three-dimensional morphologies of MAO layer and hydrothermal layer

图4 给出了水热处理前后涂层表面各点与中位线之间距离的分布状况。由图4 可知, 水热处理后涂层表面各点间高度差的分布更加集中, 与水热处理前相比, 较深坑和较高峰的比例明显减少。依据高度差最大值的变化可以计算出羟基磷灰石涂层的厚度约为 $5\mu\text{m}$ 。水热处理后涂层表面粗糙度 R_a 由 $1.88\mu\text{m}$ 变为 $1.23\mu\text{m}$, 明显降低。虽然新生成的羟基磷灰石颗粒使涂层表面形貌更加复杂, 粗糙度可能有所提高, 但是熔融突起和凹坑间的相对高度差的减小对涂层粗糙度的影响更大, 因此, 水热处理后涂层表面粗糙度降低, 但是仍显著高于未处理试样的粗糙度。涂层中的羟基磷灰石可以起到骨诱导作用, 加速愈合, 而且植入体表面粗糙结构有利于骨细胞的附着和骨组织的生长, 提高植入体与周围骨组织的结合强度, 延长使用寿命 [14]。

2.3 表面显微硬度

与微弧氧化膜相比, 水热处理后涂层的显微硬度明显下降,

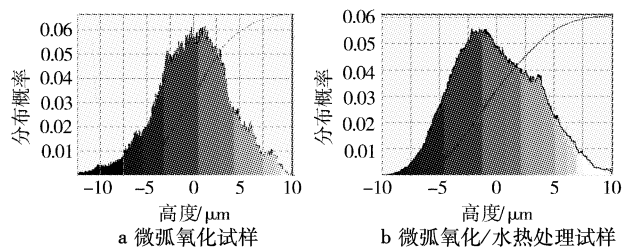


图4 钛合金微弧氧化层微孔深度分布特征
Figure 4 Depth distribution of the porous on MAO layer and hydrothermal layer

下降幅度约为1/3,如图5所示。当微弧氧化电解液中 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 离子浓度相同时,随着电压的升高,水热处理后涂层的显微硬度下降,与微弧氧化陶瓷膜显微硬度变化趋势一致。

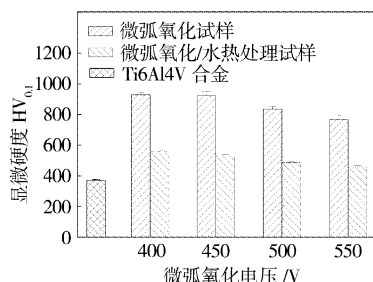


图5 钛合金微弧氧化层水热处理前后的显微硬度
Figure 5 Micro-hardness of bare titanium and MAO layer before and after hydrothermal treatment

水热处理中无定形的Ca、P元素向羟基磷灰石晶体转变是一个形核长大的过程。微弧氧化膜的多孔结构一方面降低了羟基磷灰石的形核功,另一方面也使得羟基磷灰石在其表面非均匀形核。因此,羟基磷灰石在微弧氧化膜上的生长并不是均匀的,多集中于微孔的边缘和底部。此外,由XRD分析结果可知,羟基磷灰石的生长具有择优取向的特征,扫描电子显微镜下观察到的晶体颗粒成针状或棒状。非均匀形核和择优取向导致羟基磷灰石晶体以针状或棒状形式交错生长,形成一层松散的涂层,这就是经水热处理后涂层硬度下降的原因。随微弧氧化电压的升高,陶瓷膜中的Ca、P元素含量不断提升,水热处理后表面生成的羟基磷灰石数量增多,将会使硬度进一步下降。

虽然经过水热处理涂层的硬度有所下降,但仍明显高于钛合金基体。这对改善钛合金植入物的耐磨性十分有利,可以有效阻止假体磨损而引发的“颗粒病”,对钛合金颗粒引起的组织纤维化有一定的阻止作用^[15]。钛合金植入物因为磨损会向生物组织中释放Al、V等引起过敏和神经反应的金属元素,TiO₂-HA涂层的制备既提高了植入体的表面硬度和耐磨性,又对Al、V元素起到了屏蔽作用,能有效降低有害元素的影响。

2.4 腐蚀性能

电化学试验^[16]采用标准三电极体系:辅助电极为铂铈丝;参比电极体系由饱和甘汞电极(SCE)和带Luggin毛细管的盐桥组成;研究电极为钛合金、经微弧氧化的钛合金和微弧氧化/水热处理后的钛合金,工作面积为1cm²。试验介质选用成分与人体关节滑液相似的Hank's模拟体液,pH=7.4,试验温度为37℃。极化试验的电位扫描范围自-0.2V(vs. E_{corr})起扫,至1.6V(vs. SCE)或电流密度为5mA/cm²时为止,扫描速度为0.5

mV/s。

钛合金试样、微弧氧化试样及微弧氧化/水热处理试样的阳极极化曲线如图6所示。由图6可知,微弧氧化试样在模拟体液中的自腐蚀电位正移接近300mV,且在整个扫描范围内微弧氧化试样的电流密度始终小于未处理的钛合金,尤其处于人体电位范围0.4~0.6V(vs. SCE)内时^[17],两者之间的差距近2个数量级,说明微弧氧化在改善钛合金生物活性的同时,也显著提高了其耐腐蚀性能。微弧氧化后的陶瓷膜成为钛合金表面致密的物理保护层,既可阻挡电解液离子向基体扩散,又抑制了基体中的金属离子向外扩散,从而使试样的耐腐蚀性能得到提高,因此,微弧氧化试样的极化过程是电阻极化。

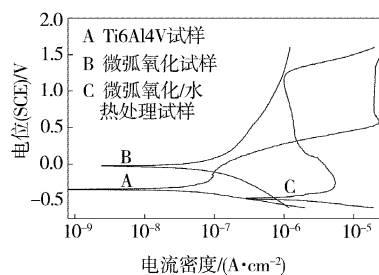


图6 钛合金及经过表面处理钛合金的动电位极化曲线
Figure 6 Potentiodynamic polarization curves of the Ti6Al4V alloy, bare and with coatings

水热处理后试样的自腐蚀电位有所降低,当电极电位低于250mV时,水热处理试样的腐蚀电流明显高于未处理试样及微弧氧化处理试样。当电极电位超过250mV后,水热处理试样和未处理试样相继进入钝化区,在人体电位范围内,前者的腐蚀电流反而比后者低大约1个数量级。

已有的研究对于Ti6Al4V或316LSS不锈钢表面涂覆HA后的电化学腐蚀性能有2种不同的结论^[18-21],HA涂层的完整性及HA结晶的完整度对实验结果有重要影响。浸入模拟体液后,羟基磷灰石涂层将发生溶解,当涂层的完整性和结晶完整度不十分理想时溶解更加明显和迅速,是导致微弧氧化/水热处理试样腐蚀电流增加的原因。另外,微弧氧化/水热处理试样的极化曲线十分接近钝化金属的阳极极化曲线,说明水热处理后TiO₂陶瓷膜出现了缺陷,导致基体发生缝隙腐蚀或点腐蚀,使试样的腐蚀电位降低。因此,改进水热处理工艺以获得均匀的HA涂层,同时保证TiO₂陶瓷膜的完整性是十分必要的。

3 结论

1) 微弧氧化/水热合成复合技术可在钛合金的表面形成TiO₂-HA复合陶瓷层。HA晶体在微弧氧化陶瓷膜微孔的边缘和底部优先生长,并具有择优取向的特征。与微弧氧化相比,水热处理后陶瓷层的显微硬度下降,但仍高于钛合金。

2) 电化学腐蚀试验表明,微弧氧化改善了钛合金在模拟体液中的耐腐蚀性能。水热处理后,钛合金自腐蚀电位低于未处理钛合金。但当处于人体电位范围0.4~0.6V(vs. SCE)时,水热处理试样的腐蚀电流比未处理钛合金低1个数量级。

(下转第21页)

3) 纳米结构涂层的晶粒细小,可以促进 Cr_2O_3 膜的快速生成。此外它具有更高的致密性和更少的缺陷,这些均有利于提高涂层的抗热腐蚀性能。

[参 考 文 献]

- [1] 徐滨士,马世宁,李长青,等. 几种电弧喷涂涂层抗热腐蚀性能研究[J]. 中国表面工程,1998,39(2):14-18
- [2] 樊自拴,孙冬柏,余宏英,等. 超音速火焰喷涂技术研究进展[J]. 材料保护,2004,37(9):33-35
- [3] Wang F. Oxidation resistance of sputtered $\text{Ni}_3(\text{AlCr})$ nanocrystalline coating[J]. Oxidation of Metals,1997,47(3):247-258
- [4] Myung J S, Lim H J, Kang S G. Oxidation behavior of nanocrystalline Al alloys containing 5 and 10 at% Ti[J]. Oxidation of Metals,1999,51(1):79-95

(上接第17页)

[参 考 文 献]

- [1] Rack H J, Qazi J I. Titanium alloys for biomedical applications[J]. Materials Science and Engineering: C, 2006, 26(8): 1269-1277
- [2] 冯波,翁杰,屈树新,等. 医用钛表面生物活性化研究[J]. 功能材料,2005,2(4):23-27
- [3] Barrere F, Van Der Volk C M, Dalmeijer R A J, et al. Osteogenicity of octacalcium phosphate coatings applied on porous metal implants[J]. Biomed. Mater. Res., 2003, 66A: 779-788
- [4] Yungchin Yang, Edward Chang. Measurements of residual stresses in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on titanium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 190(1):122-131
- [5] Gyorgy E, Grigorescu S, Socol G, et al. Bioactive glass and hydroxyapatite thin films obtained by pulsed laser deposition[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(19):7981-7986
- [6] Rabiei A, Thomas B, Jin C, et al. A study on functionally graded HA coatings processed using ion beam assisted deposition with in situ heat treatment[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(20/21): 6111-6116
- [7] Kuo M C, Yen S K. The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature[J]. Materials Science and Engineering: C, 2002, 20(1/2):153-160
- [8] 刘榕芳,黄紫洋,倪军,等. 在钛基上电沉积羟基磷灰石生物陶瓷涂层的研究[J]. 电镀与涂饰,2003,22(5):17-20
- [9] Xu Wei, Hu Wangyu, Li Meiheng, et al. Sol-gel derived hydroxyapatite/titania biocoatings on titanium substrate[J]. Materials Letters, 2006, 60(13/14):1575-1578
- [10] 付涛,慈勇,黄平,等. 微弧氧化-水热合成生物活性二氧化钛层的结构与性能[J]. 稀有金属材料与工程,2002,31(2):115-117
- [11] Liu Fu, Song Ying, Wang Fuping, et al. Formation characterization of hydroxyapatite on titanium by microarc oxidation and hydrothermal treatment[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2005, 100(1):100-104
- [12] 张勇,黄平,徐可为,等. 溶液钙浓度和水热合成条件对微弧氧化 TiO_2 /羟基磷灰石复合膜层形貌和组成的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2003,32(12):1007-1010

- [5] Geng S, Wang F, Zhu S, et al. Hot-corrosion resistance of a sputtered K38G nanocrystalline coating in molten sulfate at 900℃ [J]. Oxidation of Metals, 2002, 51(5):549-557
- [6] Lima R S, Marple B R. From APS to HVOF spraying of conventional and nanostructured titania feedstock powders: a study on the enhancement of the mechanical properties [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(11):3428-3437
- [7] 嵇昱, Grosdidier T, 郝胜智, 等. HVOF 喷涂形成纳米晶 FeAl 厚涂层的结构和热稳定性 [J]. 金属学报, 2005, 41(6):561-567
- [8] 朱日彰, 何业东, 齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995. 262
- [9] 张允书, 李选明, 史良权, 等. K_2SO_4 - Na_2SO_4 沉积引起的 Fe-Cr 合金的低温热腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1991, 11(1):18-26
- [10] 李铁藩. 金属晶界在高温氧化中的作用 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(3):180-183
- [13] 赵阳, 钱翰城, Samir H Awad, 等. 钛合金微等离子体氧化技术研究动态[J]. 表面技术, 2005, 34(3):9-12
- [14] Lange R, Luthen F, Beck U, et al. Cell-extracellular matrix interaction and physico-chemical characteristics of titanium surfaces depend on the roughness of the materials [J]. Biomol Eng, 2002, 19(2-6): 255-261
- [15] Rae T. A study on the effects of particulate metals of orthopedics interest on murine macrophages in vitro [J]. J Bone Joint Surg (Br), 1975, 57(4):444-450
- [16] Wong M H, Cheng F T, Man H C. Characteristics, apatite-forming ability and corrosion resistance of NiTi surface modified by AC anodization[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(18):7527-7534
- [17] Velten D, Biehl V, Aubertin F, et al. Preparation of TiO_2 layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization[J]. Biomed Mater Res, 2002, 59(1):18-28
- [18] Chern Lin J H, Chen K S, Ju C P. Biocorrosion behavior of hydroxyapatite/bioactive glass plasma sprayed on Ti6Al4V[J]. Materials Chemistry and Physics, 1995, 41(4): 282-289
- [19] Ricardo M Souto, Maria M Lazb, Rui L Reis. Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Biomaterials, 2003, 24(23): 4213-4221
- [20] Chen C C, Huang T H, Kao C T. Electrochemical study of the in vitro degradation of plasma-sprayed hydroxyapatite/bioactive glass composite coatings after heat treatment[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(4): 1023-1029
- [21] Garc1'a C, Cere' S, Dura'n A. Bioactive coatings deposited on titanium alloys[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(32-35): 3488-3495

欢迎订阅 双月刊

《表面技术》杂志

邮发代号:78-31

全年定价:48.00 元