

选区激光熔化成形 Ti6Al4V 合金微弧氧化生物活性膜层的制备、结构及性能

常煜^{1,2}, 赵国瑞², 闫星辰², 马文有², 刘敏²

(1.广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006; 2.广东省新材料研究所 广东省现代表面工程技术重点实验室 现代材料表面工程技术国家工程实验室, 广州 510651)

摘要: **目的** 提升选区激光熔化成形 (SLM) Ti6Al4V 合金的生物活性。**方法** 研究了不同电压对微弧氧化技术 (MAO) 在 SLM Ti6Al4V 表面制备含钙磷生物陶瓷涂层的影响。通过扫描电子显微镜 (SEM)、能量分散 X 射线光谱 (EDS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 等分析和研究了不同电压下微弧氧化涂层的显微结构、组织和成分等性能, 并通过接触角测量和模拟体液浸泡实验及后续的红外光谱分析 (FT-IR) 等检验涂层的生物活性。**结果** 经过微弧氧化处理, SLM Ti6Al4V 表面含一定比例的钙磷且与基体结合良好的涂层, 涂层的主要物相为锐钛矿, 涂层厚度、钙/磷含量以及锐钛矿组织含量均随电压的升高而增加。300 V 电压制备的膜层, 表面均匀, 钙、磷的原子数分数分别为 7.04%、9.65%。涂层截面质量均一, 厚度适宜, 为 3.19 μm , 且随着涂层增厚, 基体元素 Ti 含量下降, Ca、P 和 O 元素的含量增加。300 V 电压制备的膜层润湿性相比 SLM Ti6Al4V 基体的更好, 膜层在 SBF 溶液中浸泡 35 天后, 钙、磷比由 0.73 增加到 1.2, 并有羟基磷灰石生成。**结论** SLM Ti6Al4V 通过微弧氧化技术制备生物活性膜层的最优电压为 300 V, 经过微弧氧化后的钛合金表面生物活性得到提升。

关键词: 微弧氧化; 选区激光熔化成形; Ti6Al4V; 生物涂层; 显微结构; 羟基磷灰石

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)02-0100-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.02.015

Preparation, Structure and Properties of Micro-arc Oxidation Bio-coatings on Selective Laser Melting Fabricated Ti6Al4V Alloy

CHANG Yu^{1,2}, ZHAO Guo-rui², YAN Xing-chen², MA Wen-you², LIU Min²

(1.School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2.National Engineering Laboratory of Modern Surface Engineering Technology, Guangdong Provincial Key Laboratory of Modern Surface Engineering Technology, Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510651, China)

收稿日期: 2018-09-07; 修订日期: 2018-11-04

Received: 2018-09-07; Revised: 2018-11-04

基金项目: 广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项资金项目 (2017GDASCX-0202, 2017GDASCX-0111, 2018GDASCX-0402, 2018GDASCX-0946); 广州市科技计划项目 (201604016109, 201704030111, 201510010095, 201807010030); 广东省省级科技计划项目 (2015B090920003, 2016B090916003, 2017A070702016, 2017B030314122, 2016A030312015, 2017A070701027)

Fund: Special Fund Projects for Innovation-driven Development Capacity Building Implemented by Guangdong Academy of Sciences (2017GDASCX-0202, 2017GDASCX-0111, 2018GDASCX-0402, 2018GDASCX-0946), Guangzhou Science and Technology Project (201604016109, 201704030111, 201510010095, 201807010030), Guangdong Provincial Science and Technology Planning Project (2015B090920003, 2016B090916003, 2017A070702016, 2017B030314122, 2016A030312015, 2017A070701027)

作者简介: 常煜 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为 3D 打印钛合金表面改性。

Biography: CHANG Yu (1995—), Female, Master, Research focus: 3D-printed titanium alloy surface modification.

通讯作者: 刘敏 (1965—), 男, 硕士, 教授级高工, 主要研究方向为材料表面工程技术。邮箱: liumin@gdas.gd.cn

Corresponding author: LIU Min (1965—), Male, Master, Professor senior engineer, Research focus: material surface engineering. E-mail: liumin@gdas.gd.cn

ABSTRACT: The work aims to improve the bioactivity of the selective laser melting (SLM) produced Ti6Al4V alloy. The effect of different voltages on the preparation of calcium-phosphate bio-ceramic coatings on the SLM Ti6Al4V surface by micro-arc oxidation (MAO) technology was studied. The microstructure, morphology, and chemical compositions of MAO coatings prepared under different voltages were analyzed and studied by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectrum (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The biological activity of coatings was inspected by contact angle measurement, simulated fluid immersion experiment and subsequent FT-IR. A coating with a certain proportion of calcium and phosphorus was formed on the surface of SLM Ti6Al4V and well combined with the matrix after MAO treatment. The main phase of coating was anatase. Thickness of the coatings, the content of calcium and phosphorus and the content of anatase increased as the voltage increased. The coating produced by 300 V voltage had uniform surface and appropriate contents of Ca and P, which were 7.04% and 9.65%, respectively. The cross-section was uniform and the thickness was suitable, which was 3.19 μm . With the thickening of the coating, the content of matrix element Ti decreased and the content of Ca, P and O increased. The calcium phosphate ratio of the coating produced by 300 V was increased from 0.73 to 1.2 after soaked in SBF solution for 35 days, so the wettability of coating was better than that of SLM Ti6Al4V substrate and hydroxyapatite was generated. The optimum voltage to prepare the biological active coating on SLM Ti6Al4V by MAO is 300 V and the biological activity of Ti alloy is improved by MAO.

KEY WORDS: micro-arc oxidation (MAO); selective laser melting (SLM); Ti6Al4V; bio ceramic coating; microstructure; hydroxyapatite

选区激光熔化成形 (SLM) 技术是根据预先规划的扫描路径轨迹, 通过利用高能能量源逐层选择性熔化金属粉末堆积成形。其制造的固体零件尺寸精度高, 密度可超过 99%^[1-2], 成形过程不需要额外的工装模具, 具有传统金属材料加工技术所没有的独特优势。另外, 选区激光熔化成形技术可制备利用传统加工方法难以制造的备高度复杂和高自由度等金属零件^[3]。因此, 凭借其在制造复杂结构方面的独特优势, 选区激光熔化成形技术在医疗植入体和航空航天等方面的应用前景十分广阔^[4]。

Ti6Al4V 具有低密度、高比强度、良好的耐腐蚀性、生物相容性和低弹性模量等性能, 是理想的医用金属材料, 可作为人体的植入物, 目前已广泛地应用到骨科植入体产品中^[5]。SLM 技术作为一种钛合金植入体制造的新方法, 能够适应病人的个性化需求, 实现定制植入体的制造, 减少在手术中因病人个体差异所造成的额外骨损失, 这对减少病人痛苦和降低手术成本等方面具有重要意义^[6-7]。但 Ti6Al4V 合金在植入人体后, 由于其表面化学性质与骨组织差别大, 导致缺乏足够的生物活性。植入后, 与人体骨骼只能形成简单的机械结合, 缺乏骨诱导作用, 与周围组织难以形成强有力的化学性结合, 容易造成植入体松动脱落, 给病人带来额外二次伤害和加重社会负担。因此, 对 SLM 植入体表面进行改性, 改善 3D 打印钛合金的生物活性, 对促进 3D 打印新型植入体与骨组织的早期结合, 提高植入体与骨组织的结合强度, 具有重要意义^[8]。

目前, 国内外对钛合金表面制备生物活性涂层的方法有多种, 其中主要包括等离子喷涂法^[9-10]、离子注入法^[11]、喷砂^[12-13]和溶胶-凝胶法^[14-15]等。其中, 等离子体喷涂法存在基体与涂层结合强度差, 涂层易

开裂脱落等问题; 离子注入法由于其高昂的设备成本, 极大限制了这项技术的广泛发展; 喷砂法只能对样品表面进行处理, 而无法对复杂结构内部进行有效处理; 溶胶-凝胶法则难以获得均匀的涂层。

微弧氧化 (Micro-arc oxidation, MAO) 技术是一种能够在钛合金表面产生复杂几何结构氧化层的电化学表面处理技术^[16-18]。对浸入电解液中的钛合金施加正电压, 钛合金表面发生阳极氧化形成 TiO_2 层。当施加的电压增加到某一值时, TiO_2 层发生介电击穿而产生微弧, 并在 TiO_2 层上产生大量微孔结构。新形成的多孔 TiO_2 层牢固地附着在钛合金基体上, 有助于提高钛合金的生物相容性^[19]。另外, 通过控制电解液的成分和浓度, 可以将钙、磷等离子吸附到表层, 制备出含有羟基磷灰石 (Hydroxyapatite, HA) 的膜层, 有助于进一步提高钛合金的生物活性。此外, 微弧氧化相对于传统表面改性技术, 具有低温下易进行、操作方便、成本较低等优点, 并且由于涂层的生长机制为原位生长, 易获得结合力较好的均匀涂层^[20]。

目前关于钛合金微弧氧化的研究主要集中于传统铸造和锻造态基体, 由于 SLM 技术制备的钛合金^[2]与传统铸造和锻造态基体具有较大差异, 因此很有必要对微弧氧化电参数重新进行优化设计。Wang 等^[21]通过研究微弧氧化电工艺参数和电解质对涂层的影响, 发现不同的电压可以改变涂层形貌, 进而影响其生物活性。但 SLM 技术是近十余年发展起来的先进新兴制造技术, 目前对于 SLM Ti6Al4V 通过微弧氧化方法获得均匀生物活性涂层的研究报道较少。因此, 本文结合国内外 3D 打印植入物的研究现状^[22-23], 并考虑到生物医学的实际应用, 对 3D 打印制备的钛合金进行不同电压下的微弧氧化表面改性, 测试了不

同电压下涂层的微观组织和化学成分等性能,并对最优电压制备的涂层的生物活性进行了评估,以期3D打印钛合金植入体的应用提供参考。

1 实验

1.1 基体和涂层的制备

实验所用的原始粉末为 EOS GmbH Electro Optical Systems 公司(德国)提供的 Ti6Al4V ELI 粉末,其微观形貌和粒径分布如图 1 所示。粉末具有较高球形度(图 1a),平均粒径为 33.77 μm (图 1b),理论密度为 4.43 g/cm^3 ,其成分比例如表 1 所示。

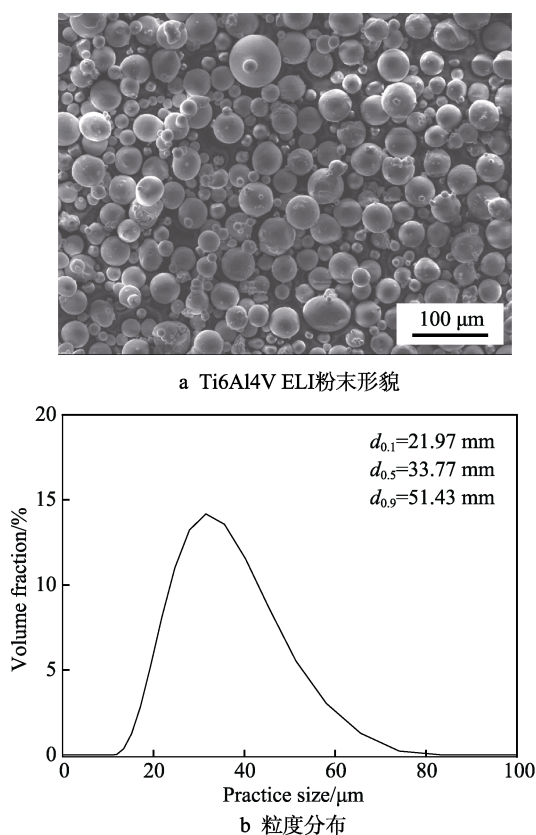


图1 Ti6Al4V ELI 粉末形貌及粒度分布曲线
Fig.1 Micromorphology (a) and particle size distribution curve (b) of Ti6Al4V ELI powder

表1 Ti6Al4V ELI 钛合金粉末化学成分
Tab.1 Chemical composition of Ti6Al4V ELI Ti alloy powder

wt. %							
Al	V	O	N	C	H	Fe	Ti
5.5~6.5	3.5~4.5	0.13	0.03	0.08	0.012	0.25	Bal.

Ti6Al4V 合金基体为 $\phi 13 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm}$ 的圆柱,基体在 EOS M290 金属 3D 打印(EOS GmbH, 德国)设备上制备。结合本课题组前期结果^[24-25],致密钛合金块体最优制备参数为:扫描功率 240 W,扫描速度

1.2 m/s,层厚 30 μm ,扫描间距 140 μm 。所制备基体如图 2a 所示。将 3D 打印制备的基体经粒度为 180#、600#、1200#、2000#的砂纸打磨后抛光,并用去离子水超声清洗 5 min,烘干。微弧氧化(MAO)设备为哈尔滨工业大学中俄科学技术合作有限公司生产的 WHD-60 型微弧氧化设备,外加冷却及搅拌装置,最大功率为 60 kW,微弧氧化过程中,3D 打印制备的 Ti6Al4V 基体为阳极,不锈钢槽为阴极。根据已有钛合金微弧氧化研究^[22]进行试验参数探索后,采用以 0.04 mol/L 磷酸二氢钠和 0.1 mol/L 乙酸钙为主的电解液,加入 0.015 mol/L EDTA-2Na 及 0.02 mol/L NaOH 等其他添加剂,电流密度为 0~2.8 A/dm^2 ,电压分别为 200、250、300、350 和 400 V,氧化时间为 5 min,氧化槽温度控制在 40 $^{\circ}\text{C}$ 以下。不同电压处理后样品如图 2b 所示。

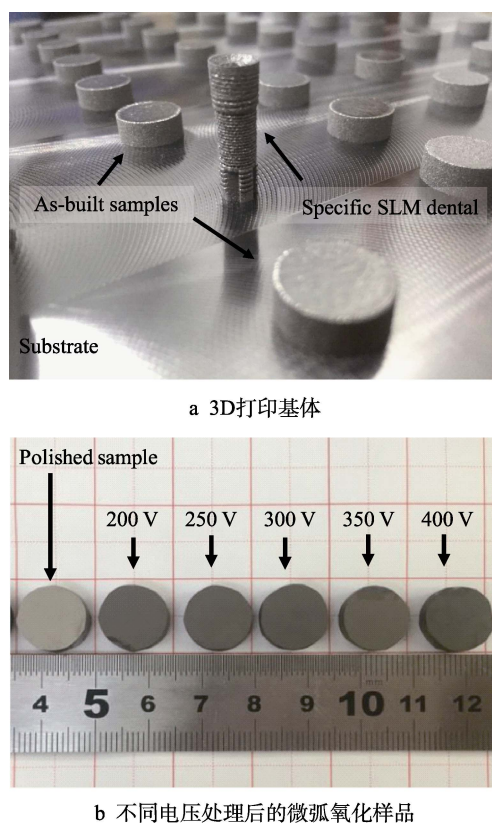


图2 3D 打印基体及不同电压处理后的微弧氧化样品
Fig.2 3D printed matrix (a) and micro-arc oxidation samples after treatment by different voltages (b)

1.2 膜层测试

采用场发射扫描电子显微镜(Nova NanoSEM 450, 美国 FEI)观察涂层的表面及截面形貌特征,根据截面的 SEM 图统计裂纹量(裂纹与涂层的面积比),并用附带的能量分散 X 射线光谱(EDS)分析涂层的元素分布。采用 X 射线衍射分析仪(XRD, Smartlab 9 kW, 日本理学 RIGAKU)分析涂层的相组

成: 铜靶 K_{α} 射线, 电压为 40 kV, 电流为 30 mA。使用 X 射线光电光谱仪 (XPS, Escalab 250Xi, 上海 Thermo Fisher) 进一步分析涂层的化学成分。使用红外光谱仪 (FT-IR, VERTEX 70, 德国 Bruker) 分析膜层的功能团。

1.3 生物学特性评价

采用接触角测量仪 (JY-PHa, 承德优特仪器有限公司), 通过座滴法测量涂层的润湿性接触角。采用模拟体液 (Simulated body fluid, SBF) 浸泡法评价微弧氧化膜层的生物学特性。用 Tris 和 1 mol/L HCl (0~5 mL) 调节溶液的 pH 值为 7.42。将微弧氧化试样置于 $(36.5 \pm 1.5)^\circ\text{C}$ 的 SBF 中恒温浸泡, 每 2 天更换 1 次溶液, 35 天后取样。

2 结果与分析

2.1 不同电压对微弧氧化膜层相结构的影响

图 3 所示为 3D 打印基体与不同电压微弧氧化试样的 XRD 谱。XRD 图像显示, 原始打印的 Ti6Al4V 基体主要由密排六方结构的 α' 组成。不同电压微弧氧化涂层的 X 射线衍射分析表明, 膜层中相的成分发生了一定的变化。200 V 和 250 V 电压下进行微弧氧化得到的膜层中以基体相为主, 这是由于当物相含量低于 10%~15% 时, XRD 难以鉴定。当电压增加到 300 V 时, 在微弧氧化得到的膜层中, 开始出现锐钛矿型 TiO_2 的衍射峰, 而基体钛合金的衍射峰强度开始降低, 这是由于微弧氧化膜层厚度增加的影响。当电压进一步增加到 350 V 和 400 V 时, 由于微弧氧化

过程中局部产生了较高的高温、高压作用, 微弧氧化膜层中部分锐钛矿型 TiO_2 转变为金红石型的 TiO_2 , 同时基体的衍射峰强度逐渐降低。此外, 出现对应的钙磷盐—— $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y$ 和 HA, 由于其含量较低, 并没有出现明显的强衍射峰。部分原因也可能是钙、磷元素以固溶物或者金属夹杂的形式溶解在钛的氧化物中而不能被检测到。因此进一步对不同电压下微弧氧化膜层表面和截面进行能谱测试显得尤为重要^[26]。

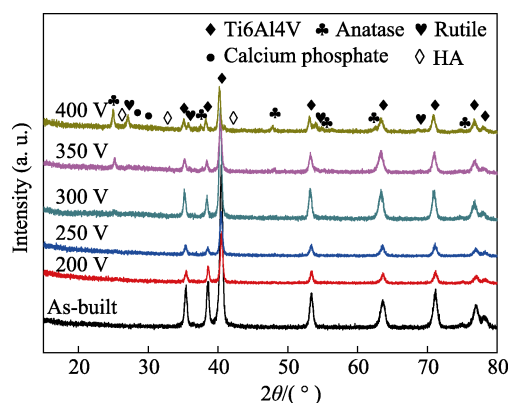


图 3 不同电压微弧氧化试样的 XRD 谱

Fig.3 XRD spectrum of MAO samples prepared at different voltages

2.2 电压对微弧氧化膜表面形貌的影响

图 4 为基体与不同电压微弧氧化膜表面对应不同表面状态的粗糙度。由图 4a 可知, 在制备过程中, 由于高能激光热源与金属粉末的作用时间非常短暂, 导致在快速冷却的过程中, 高温 β 相来不及转变为稳态 α 相, 而是发生无扩散型的马氏体相变, 转变

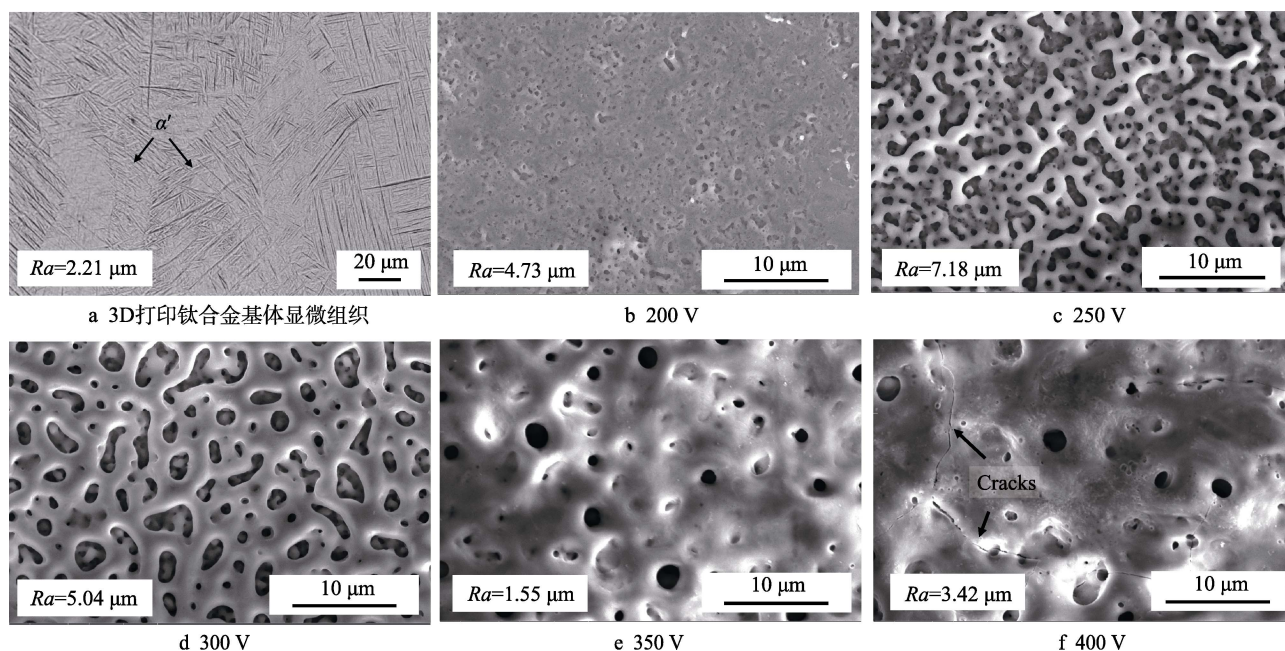


图 4 3D 打印钛合金基体及不同电压微弧氧化膜层表面的状态图

Fig.4 Microstructure of 3D printed titanium alloy (a) and surface state of MAO films prepared (b-f) at different voltages

为细小针状的非稳态 α' 马氏体组织^[27-29]。当电压为200 V时(图4b所示),微弧氧化过程中,试样表面产生了稀疏的微小弧光,膜层宏观表面相对比较光滑,粗糙度增加不明显。随着电压升高到250 V,在图4c中,陶瓷膜表面凹凸不平,有类似火山状凸起和大量的微孔,孔径在1 μm 以下。这种表面微孔是微弧氧化过程中等离子放电的通道,基体熔融物和氧化物沿该通道喷出,在微孔周围堆积形成火山口状形貌,此时表面粗糙度有明显增加^[19]。当电压升高到300 V时,在图4d中观察到大量微孔,粗糙度略微降低,孔径在2~4 μm 左右。在图4e中,当电压继续提高到350 V时,可以看到火山状凸起表面逐渐光滑,微米级的孔洞中嵌套了尺寸较小的孔洞,粗糙度接近原始基体表面。微弧氧化膜层中的孔洞尺寸持续增大,整体孔洞的数量降低,表面粗糙度下降。这是由于较高的能量产生的基体熔融物增多,小的微孔被塞积,只留下较大的孔^[30]。另外,由于反应的逐渐增强,向膜层表面喷射的熔融物在电解液中急速冷却,形成大的颗粒状堆积物,使得膜层粗糙度增加,致密度降低。当电压升高到400 V时,在图4f中出现裂纹,这是由于微弧氧化膜层的导热性不好,使得表面各处存在温度差异,从而产生热应力,导致微小裂纹

出现^[31]。此时,表面粗糙度逐渐增加。总体来看,不同电压下处理后的微弧氧化膜层,随着电压增高,表面由银白色变为浅灰色,磨砂感逐渐增强(如图2b所示)。由以上膜层形貌可以看出,微弧氧化电压为300 V时所制备的膜层表面均匀,微孔尺寸有利于细胞吸附。

2.3 不同电压对微弧氧化膜层厚度的影响

不同电压微弧氧化膜层厚度如图5所示。利用扫描电镜测量微弧氧化膜层的厚度,每个试样取10个点,以平均值作为不同试样的厚度值,如图5f所示。当电压为200 V时,膜层厚度为0.39 μm 。当电压升高到250 V时,膜层厚度为1.27 μm ,并且表层开始出现起伏,膜层与基体截面接触良好。随着电压进一步升高到300 V时,微弧氧化膜层的厚度增加到3.19 μm ,膜层表面火山状的突起明显,膜层截面均匀,没有明显的裂纹和孔洞。再次增加电压,在350 V和400 V电压下制备的膜层厚度分别为5.48 μm 和8.15 μm ,可以观察到更多的熔融物堆积在膜层表面,膜层截面中存在孔洞和裂纹。电压越高,膜层中的缺陷越多,导致膜层质量降低。可见电压不足和过高均不利于形成厚度适宜、质量均一的微弧氧化膜层^[16]。

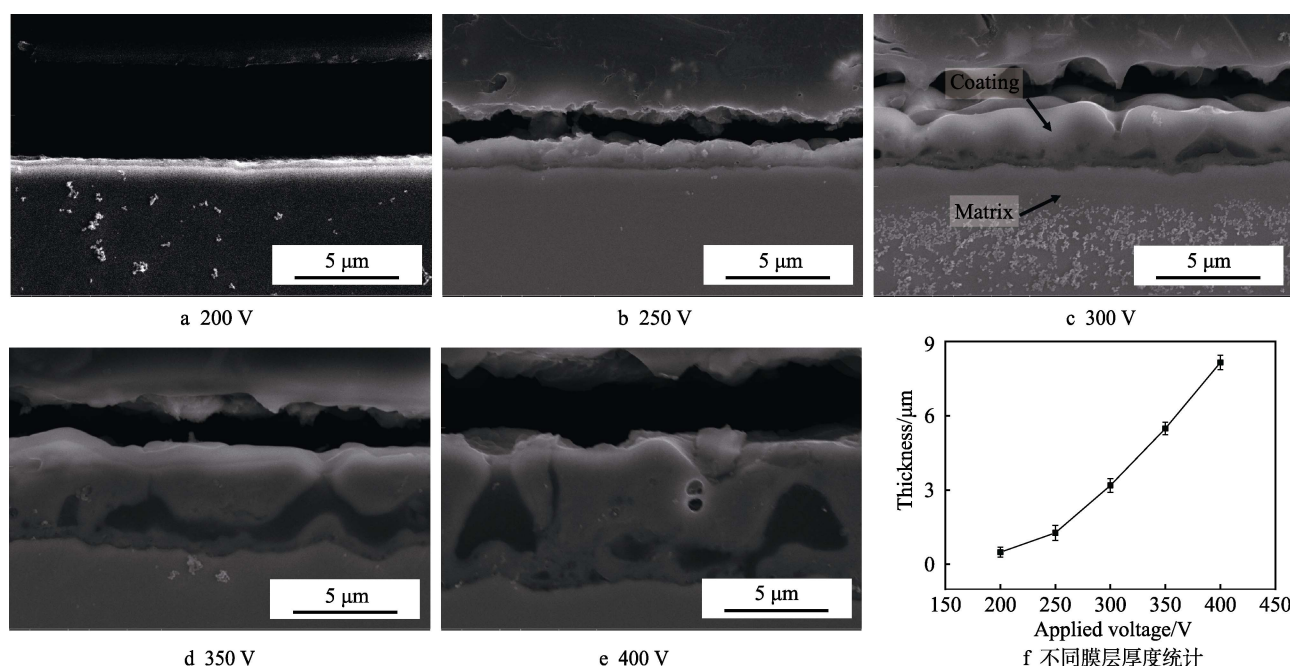


图5 不同电压微弧氧化膜层截面及膜层厚度统计

Fig.5 Cross-section and thickness of micro-arc oxidation film at different voltages:
f) statistics of different film thicknesses

此外,微弧氧化过程中随着电压的升高,膜厚逐渐增加。通电瞬间,试样表面会由于钝化作用形成一层钝化膜,随着电压增加,膜层的薄弱部位被电流击穿,形成了带有微孔的氧化膜,然后放电部位会转移到相对此处更加薄弱的区域,此过程反复进行。由于

膜层表面被反复击穿,并在钛合金基体表面沉积更多的氧化物,因此随着处理时间的延长,氧化膜厚度增加,这又导致了膜层上一些微孔被覆盖,使得放电位置减少,膜层生长速率随之降低。当达到极限,无法再发生击穿时,氧化膜停止生长^[32]。

2.4 不同电压对微弧氧化膜层元素含量的影响

钙、磷元素作为微弧氧化膜层的生物活性元素,能够直接影响膜层的生物活性,能谱检测表明,微弧氧化多孔膜层表面有不同含量的钙、磷元素,如图 6 所示。这说明电解液中的钙、磷离子参与了微弧氧化反应,但是不同电压对这两种元素参与微弧氧化反应的影响不同。随着电压的逐渐升高,钙、磷元素的含量随之增加。在电压为 200 V 时,膜层的钙、磷元素的含量(原子数分数,后同)分别为 1.05%和 2.01%;当电压升高到 250 V 时,钙、磷元素含量分别增加到 2.43%和 6.69%;随着电压增加到 300 V,钙、磷元素含量进一步增加至 7.04%和 9.65%。这是因为在微弧氧化反应中,电泳和扩散是钙、磷元素能够进入到膜层中的驱动力,随着电压的提高,局部电场和高温能够有效地为电泳和扩散提供驱动力,导致膜层中的钙磷元素含量增加。另外,电压的升高导致多孔膜层的平均孔径增大,这为钙、磷离子的运动提供了通道,促进了膜层中钙和磷元素的提高^[33]。当电压继续升高到 350 V 时,膜层的钙、磷元素的含量增加到 10.77%和 10.45%。值得注意的是,随着电压增高,膜层中钙、磷摩尔比随之增大,也就是说膜层中钙元素增加的速度高于磷元素增加的速度。这是由于钙离子尺寸较小,进入二氧化钛的氧点阵的空位比较容易,而磷元素主要以磷酸根的形式存在,其粒子尺寸较大,进入二氧化钛的氧点阵的空位显得比较困难。当电压增加到 400 V 时,膜层的钙、磷元素的含量增加到 13.14%和 11.03%。这是由于随着电压的进一步升高,更多的钙、磷离子进入空位,二氧化钛的氧点阵空位将逐渐被填满,导致磷酸根离子的进入愈发困难,最终使 Ca、P 的摩尔比增大。

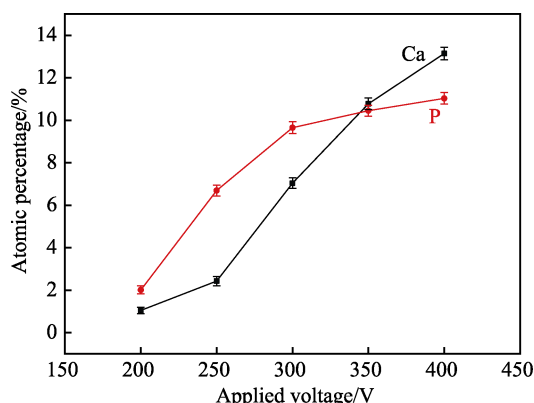


图 6 不同电压下制备的微弧氧化膜层中的钙磷元素含量
Fig.6 Calcium and phosphorus content in the micro-arc oxidation film prepared at different voltages

电压为 300 V 时制备的微弧氧化膜层截面成分分布图如图 7 所示。可见随着涂层增厚,基体元素 Ti 含量下降, Ca、P 和 O 元素的含量增加,而 Al 元

素在膜层与基体界面附近有一个明显的台阶。研究表明,当羟基磷灰石中钙、磷元素的摩尔比为~1.6 时,膜层具有较好的诱导成骨细胞的能力^[21],本文中 300 V 膜层表面钙、磷摩尔比为 0.73,低于理想值。部分原因是由于 EDS 测试厚度一般是 1 μm 左右。由涂层的截面原子浓度分析图可以看出钙、磷比在膜层截面中不断变化;另外,在接近表层附近存在钙、磷摩尔比接近理想值的区域^[34]。

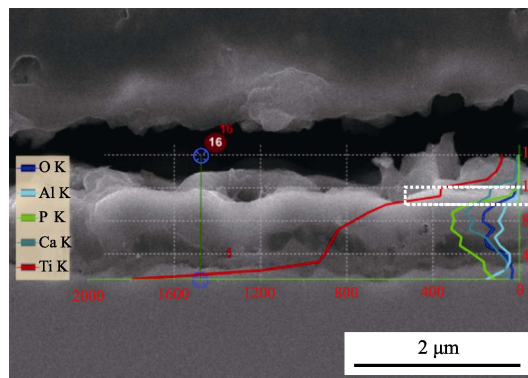


图 7 300 V 微弧氧化膜层成分分布
Fig.7 Composition distribution of micro-arc oxidation film at 300 V

植入体的表面润湿性对其生物活性有重要的影响,润湿性越好,体液铺展润湿效果越好,越能为水分子、蛋白质和细胞在材料表面接触提供足够的附着界面。本文对抛光后原始基体表面和电压为 300 V 时制备的微弧氧化膜层进行了润湿性接触角测试。图 8 所示为基体的润湿角,约为 67°。由图 9 可以看出,浸泡 35 天后,基体基本没有发生明显变化,没有观察到明显的沉淀物。图 10 为 300 V 电压膜层的润湿角,约为 58°。由图可见,相比基体,钛合金微弧氧化膜层具有较好的润湿性。图 11 为 300 V 膜层样品在模拟体液中浸泡 35 天后的形貌和 EDS 能谱图。由图可见,沉淀物已经覆盖了膜层上的小孔,残余大孔也处于半覆盖状态,其中钙、磷比为 1:2。对经模拟体液浸泡的膜层进行 XRD 检测,结果表明膜层经 SBF 浸泡,表面增加了羟基磷灰石相,如图 12 所示。

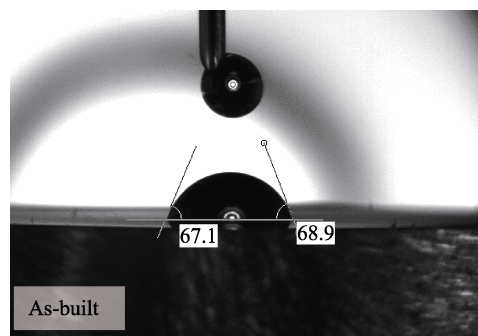


图 8 3D 打印基体的表面润湿角
Fig.8 Surface wetting angle of original 3D printing matrix

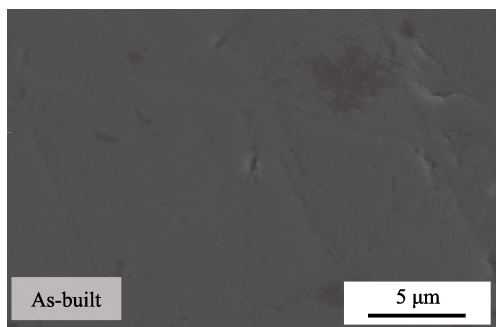


图 9 基体在模拟体液中浸泡 35 天后的 SEM 图
Fig.9 SEM observation of matrix after immersion in simulated body fluid for 35 days

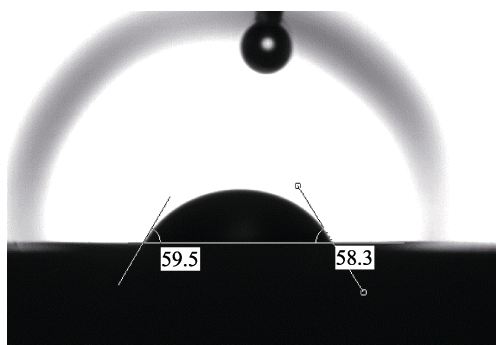


图 10 300 V 电压微弧氧化膜层的润湿角
Fig.10 wetting angle of voltage micro-arc oxidation film at 300 V

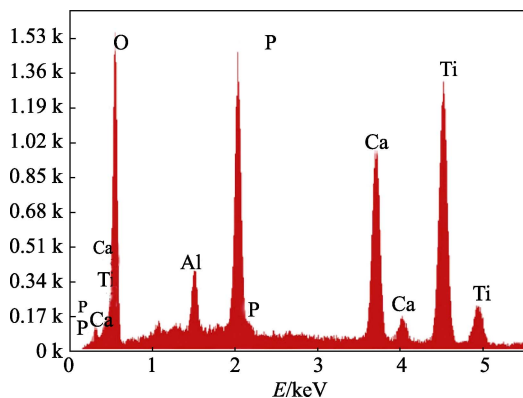
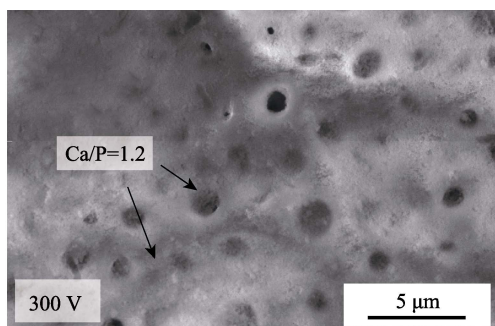


图 11 膜层在模拟体液中浸泡 35 天的 SEM 形貌和对应的 EDS 能谱
Fig.11 SEM observation and corresponding EDS energy spectrum of film after immersion in simulated body fluid for 35 days

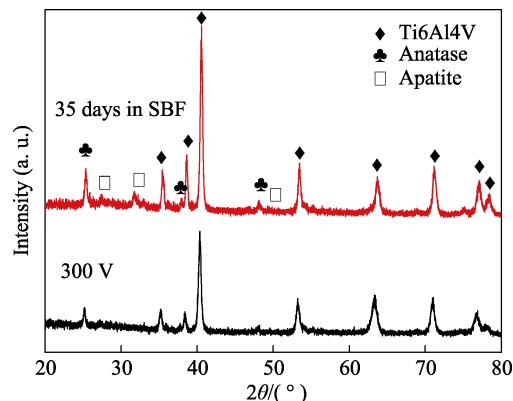


图 12 原始及模拟体液中浸泡 35 天的膜层表面 XRD 检测图谱 (300 V)

Fig.12 XRD spectrum of film after immersion in primary and simulated body fluids for 35 days at 300 V

另外,对膜层进行红外光谱检测得到 FT-IR 图谱,如图 13 所示。膜层在 3450 cm^{-1} 位置的宽谱带和 1642 cm^{-1} 位置的谱带为 O—H 键的吸收振动峰,表明膜层中存在结合水。非对称拉伸模式 ($\nu_3\text{ PO}_4$, 1120 cm^{-1} 位置)下 P—O 键的吸收峰证明了 FT-IR 光谱存在 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 功能团。特征拉伸模式 ($\nu_3\text{ CO}_3^{2-}$, 1466 cm^{-1} 位置)、特征拉伸模式 ($\nu_1\text{ CO}_3^{2-}$, 1450 、 1420 cm^{-1} 位置)、挠曲模式 ($\nu_3\text{ or } \nu_4$, CO_3^{2-} , 706 cm^{-1} 位置)等吸收峰证明 FT-IR 光谱有 CO_3^{2-} 功能团。此外 966 cm^{-1} 和 850 cm^{-1} 位置的吸收峰表明膜层存在 HPO_4^{2-} 功能团。以上 FT-IR 光谱结果表明,膜层经模拟体液浸泡 35 天能够诱导形成羟基磷灰石^[35-36]。这是由于培养在模拟体液中的膜层由于库仑力的作用,形成带负电的 Ti—OH 基团,而溶液中的 PO_4^{3-} 需要与溶液中带正电荷的 Ca^{2+} 形成络合物,再被吸附到膜层表面,这种不断吸附聚合逐渐在微弧氧化膜层表面形成了无定形的磷酸钙层,最终磷酸钙逐渐转化为化学性质稳定的羟基磷灰石^[37]。

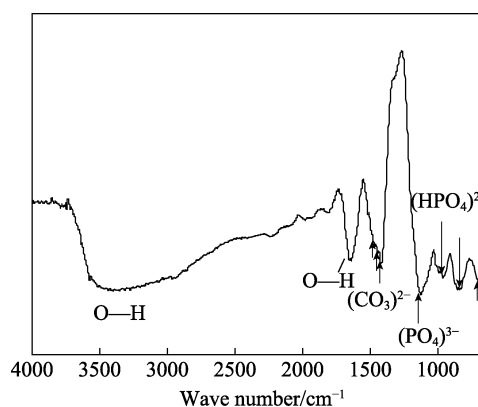


图 13 模拟体液中浸泡 35 天的膜层的 FR-IT 图谱 (300V)
Fig.13 FR-IT atlas of film after immersion in simulated body fluid for 35 days at 300 V

3 结论

1) 电极电压影响 3D 打印钛合金微弧氧化膜层

的相结构, 当电压高于 250 V 时膜层中出现可测的锐钛矿, 电压为 400 V 时膜层中主要为锐钛矿和金红石相。

2) 电极电压影响 3D 打印钛合金表面微弧氧化膜层的形貌和厚度, 当电压为 300 V 时, 所制备的膜层截面稳定, 表面形貌均匀。

3) 电极电压影响 3D 打印钛合金微弧氧化膜层中的钙、磷含量及摩尔比, 随着电压的增加, 摩尔比逐渐增大。

4) 300 V 电压下制备的微弧氧化膜层具有较好的亲水性, 在 35 天后膜层钙、磷比增加, 能够有效沉淀羟基磷灰石。

参考文献:

- [1] THIJS L, VERHAEGHE F, CRAEGHS T, et al. A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V[J]. *Acta materialia*, 2010, 58(9): 3303-3312.
- [2] YAN X, YIN S, CHEN C, et al. Effect of heat treatment on the phase transformation and mechanical properties of Ti-6Al-4V fabricated by selective laser melting[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2018, 764(10): 56-71.
- [3] BOSCHET A, BOTTINI L. Manufacturability of non-assembly joints fabricated in AlSi10Mg by selective laser melting[J]. *Journal of manufacturing processes*, 2019, 37: 425-437.
- [4] VANDENBROUCKE B, KRUTH J P. Selective laser melting of biocompatible metals for rapid manufacturing of medical parts[J]. *Rapid prototyping journal*, 2007, 13(4): 196-203.
- [5] FAZEL M, SALIMIJAZI H R, GOLOZAR M A, et al. A comparison of corrosion, tribocorrosion and electrochemical impedance properties of pure Ti and Ti-6Al-4V alloy treated by micro-arc oxidation process[J]. *Applied surface science*, 2015, 324(75): 1-6.
- [6] PATTANAYAK D K, FUKUDA A, MATSUSHITA T, et al. Bioactive Ti metal analogous to human cancellous bone: Fabrication by selective laser melting and chemical treatments[J]. *Acta biomater*, 2011, 7(3): 1398-1406.
- [7] LI S J, XU Q S, WANG Z, et al. Influence of cell shape on mechanical properties of Ti-6Al-4V meshes fabricated by electron beam melting method[J]. *Acta biomater*, 2014, 10(10): 4537-4547.
- [8] YAVARI S A, WAUTHLE R, VAN DER STOK J, et al. Fatigue behavior of porous biomaterials manufactured using selective laser melting[J]. *Materials science & engineering C, materials for biological applications*, 2013, 33(8): 4849-4858.
- [9] ŞERBAN V A, ROŞU R A, BUCUR A I, et al. Deposition of titanium nitride layers by electric arc-reactive plasma spraying method[J]. *Applied surface science*, 2013, 265: 245-249.
- [10] HUNG K Y, LO S C, SHIH C S, et al. Titanium surface modified by hydroxyapatite coating for dental implants[J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 231(9): 337-345.
- [11] SUNARSO, TOITA R, TSURU K, et al. Immobilization of calcium and phosphate ions improves the osteoconductivity of titanium implants[J]. *Materials science and engineering: C*, 2016, 68: 291-298.
- [12] KIM W G, AHN K H, JEONG Y H, et al. Surface characteristics and cell proliferation of mechanical sandblasted Ti-30Ta-xNb surface[J]. *Procedia engineering*, 2011, 10(7): 2399-2404.
- [13] WANG H, SHI Y, CAI N. Characteristics of liquid stanum anode fuel cell operated in battery mode and CO/H₂/carbon fuel mode[J]. *Journal of power sources*, 2014, 246(3): 204-212.
- [14] VILARDELL A M, CINCA N, GARCIA-GIRALT N, et al. In-vitro study of hierarchical structures: Anodic oxidation and alkaline treatments onto highly rough titanium cold gas spray coatings for biomedical applications[J]. *Materials science and engineering: C*, 2018, 91: 589-596.
- [15] LEI Z, ZHANG H, ZHANG E, et al. Antibacterial activities and biocompatibilities of Ti-Ag alloys prepared by spark plasma sintering and acid etching[J]. *Materials science and engineering: C*, 2018, 92: 121-131.
- [16] WANG Y M, GUO J W, ZHUANG J P, et al. Development and characterization of MAO bioactive ceramic coating grown on micro-patterned Ti-6Al-4V alloy surface [J]. *Applied surface science*, 2014, 299(8): 58-65.
- [17] GU X N, LI N, ZHOU W R, et al. Corrosion resistance and surface biocompatibility of a microarc oxidation coating on a Mg-Ca alloy[J]. *Acta biomaterialia*, 2011, 7(4): 1880-1889.
- [18] PAN Y K, CHEN C Z, WANG D G, et al. Improvement of corrosion and biological properties of microarc oxidized coatings on Mg-Zn-Zr alloy by optimizing negative power density parameters[J]. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 2014, 113: 421-428.
- [19] CHRZANOWSKI W, SZEWCZENKO J, TYRLIKHELD J, et al. Influence of the anodic oxidation on the physicochemical properties of the Ti6Al4V ELI alloy[J]. *Journal of materials processing technology*, 2005, 162-163: 163-168.
- [20] KHANNA R, KOKUBO T, MATSUSHITA T, et al. Novel artificial hip joint: A layer of alumina on Ti-6Al-4V alloy formed by micro-arc oxidation[J]. *Materials science & engineering C, materials for biological applications*, 2015, 55: 393-400.
- [21] WANG Y, YU H, CHEN C, et al. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys[J]. *Materials & design*, 2015, 85: 640-652.
- [22] XIU P, JIA Z, LV J, et al. Tailored surface treatment of 3D printed porous Ti6Al4V by microarc oxidation for en-

- hanced osseointegration via optimized bone in-growth patterns and interlocked bone/implant interface[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8(28): 17964-17975.
- [23] LI F, LI J, KOU H, et al. Porous Ti6Al4V alloys with enhanced normalized fatigue strength for biomedical applications[J]. *Materials science & engineering C*, 2016, 60: 485-488.
- [24] YAN X, CHEN C, HUANG C, et al. Effect of heat treatment on the phase transformation and mechanical properties of Ti6Al4V fabricated by selective laser melting[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2018, 764: 1056-1071.
- [25] YIN S, YAN X, CHEN C, et al. Hybrid additive manufacturing of Al-Ti6Al4V functionally graded materials with selective laser melting and cold spraying[J]. *Journal of materials processing technology*, 2018, 255: 650-655.
- [26] CHENG Y L, WU X Q, XUE Z G, et al. Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti-6Al-4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte[J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 217(8): 129-139.
- [27] WAUTHLE R, VRANCKEN B, BEYNAERTS B, et al. Effects of build orientation and heat treatment on the microstructure and mechanical properties of selective laser melted Ti6Al4V lattice structures[J]. *Additive manufacturing*, 2015, 5: 77-84.
- [28] AHMADI S M, ASHOK KUMAR JAIN R K, ZADPOOR A A, et al. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical behaviour of additive manufactured porous Ti6Al4V[J]. *IOP Conference series: Materials science and engineering*, 2018, 293(1): 012009.
- [29] 赵永庆. 钛合金相变及热处理[M]. 湖南: 中南大学出版社, 2012.
- ZHAO Yong-qing. Titanium alloy phase transformation and heat treatment[M]. Hunan: Central South University Press, 2012.
- [30] JAZI M R G, GOLOZAR M A, RAEISSI K, et al. Evaluation of corrosion and tribocorrosion of plasma electrolytic oxidation treated Ti-6Al-4V alloy[J]. *Surface and coatings technology*, 2014, 244(15): 29-36.
- [31] MONTAZERI M, DEGHANIAN C, SHOKOUHFAR M, et al. Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti-6Al-4V alloy and its corrosion behavior[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(16): 7268-7275.
- [32] HENGEL I A J V, RIOOL M, FRATILA-APACHITEI L E, et al. Data on the surface morphology of additively manufactured Ti-6Al-4V implants during processing by plasma electrolytic oxidation[J]. *Data in brief*, 2017, 13: 385-389.
- [33] SHOKOUHFAR M, ALLAHKARAM S R. Formation mechanism and surface characterization of ceramic composite coatings on pure titanium prepared by micro-arc oxidation in electrolytes containing nanoparticles[J]. *Surface and coatings technology*, 2016, 291: 396-405.
- [34] WHEELER J M, COLLIER C A, PAILLARD J M, et al. Evaluation of micromechanical behaviour of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on Ti-6Al-4V[J]. *Surface and coatings technology*, 2010, 204(21-22): 3399-3409.
- [35] 何以侃, 董慧茹. 分析化学手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- HE Yi-kan, DONG Hui-ru. Handbook of analytical chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [36] MÜLLER L, MÜLLER F A. Preparation of SBF with different HCO_3^- content and its influence on the composition of biomimetic apatites[J]. *Acta biomaterialia*, 2006, 2(2): 181-189.
- [37] ZHANG T, ZHOU W, JIA Z, et al. Polydopamine-assisted functionalization of heparin and vancomycin onto micro-arc-oxidized 3D printed porous Ti-6Al-4V for improved hemocompatibility, osteogenic and anti-infection potencies[J]. *Science China materials*, 2018, 61(4): 579-592.