

# 碱热处理对 TC4 合金微弧氧化膜生物活性的影响

王明润, 杨 森, 王三军

(内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051)

**摘 要:** 利用微弧氧化技术在 Ti6Al4V 合金表面制备含钙、磷的多孔  $\text{TiO}_2$  涂层 (记为 MAO), 并对涂层进行碱热处理 (记为 MAONH)。结果表明: MAONH 膜层的相结构和 MAO 膜层的大有不同, 它主要由  $\text{TiO}_2$  (金红石型和锐钛矿型)、钛酸钙相组成。钙和磷离子在 MAONH 膜层表面比在 MAO 膜层表面更容易沉积, 其原因是钛酸钙在模拟体液浸泡时发生水解, 生成大量的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  离子,  $\text{Na}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子同模拟体液中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  离子发生离子交换, 导致磷灰石在 MAONH 膜层表面沉积。

**关键词:** 生物活性; 微弧氧化; 羟基磷灰石; 热处理

**中图法分类号:** TG146.2<sup>+</sup>3; TG174.451; R318.08

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)12-2212-05

生物陶瓷材料如羟基磷灰石、生物玻璃等已广泛地应用于临床。然而, 羟基磷灰石的脆性大、不能承受负荷, 限制了其应用范围。金属钛及其合金是目前已知的生物相容性最好的金属材料之一, 但它是生物惰性材料, 不能与宿主骨形成化学结合<sup>[1,2]</sup>。为了提高钛合金的生物活性, 研究者采用溶胶-凝胶、化学处理和等离子喷涂等多种方法来制备生物活性涂层, 该活性涂层能诱导 HA 沉积, 从而得到金属基体复合生物材料, 使其兼备金属的强度、韧性和 HA 的表面活性及生物相容性<sup>[3,4]</sup>。在所有的表面处理方法中, 等离子喷涂制备 HA 已经被应用于临床, 但是由于等离子喷涂要在高温条件下进行, HA 易发生分解, 出现不希望得到的相<sup>[5]</sup>。此外, 对于形状复杂的工件不容易得到均一的涂层。

微弧氧化 (micro-arc oxidation, MAO) 技术, 又称等离子氧化技术, 是将 Al、Mg、Ti 等金属或合金置于电解质水溶液中, 利用电化学的方法, 在该材料表面微孔中产生火花放电斑点, 在热化学、等离子体化学和电化学的共同作用下, 直接在金属表面原位生长氧化物陶瓷层的新技术<sup>[6,7]</sup>, 目前已广泛应用于耐磨、耐蚀涂层的制备。利用微弧氧化技术制备  $\text{TiO}_2$  膜来改善钛合金的生物活性是近年来的研究热点。在微弧氧化过程中, 由电击穿而形成的孔状放电通道有利于骨诱导组织向植入材料内部生长, 因此, 可以较好地改善与新生骨的机械啮合。另一方面, 在微弧氧化

过程中通过在电解液中添加含 Ca、P 的化学试剂可以直接制备富含 Ca、P 的氧化物涂层。但是, 研究表明, 并不是所有含 Ca、P 的微弧氧化膜都具有诱导磷灰石沉积的能力。而用碱热处理的方法提高微弧氧化膜生物活性的研究还未见报道。本实验的目的就是研究碱热处理对微弧氧化膜生物活性的影响, 并对 HA 沉积的机制进行探讨。

## 1 实 验

采用 WHD-30 型多功能微弧氧化设备对 Ti6Al4V 合金进行处理 (试样标记为 MAO), 所用电解液配比如表 1 所示。以 Ti6Al4V 合金作为阳极, 不锈钢容器作阴极。微弧氧化电参数如表 2 所示。试样尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm。

微弧氧化试样在 60 ℃ 5 mol/L 的 NaOH 溶液中

表 1 电解液配比

| Table 1 Dose ratio of electrolyte (g·L <sup>-1</sup> ) |                           |                               |
|--------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4$                              | $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ | $\text{Ca}(\text{COOCH}_3)_2$ |
| 10                                                     | 4                         | 5                             |

表 2 微弧氧化电参数

| Table 2 Electric parameters of micro-arc oxidation |                  |              |                   |                  |
|----------------------------------------------------|------------------|--------------|-------------------|------------------|
| Voltage(+)/<br>V                                   | Voltage(-)/<br>V | Time/<br>min | Temperature/<br>℃ | Frequency/<br>Hz |
| 400                                                | 100              | 10           | 20~40             | 100              |

收到初稿日期: 2008-12-10; 收到修改稿日期: 2009-09-16

基金项目: 内蒙古优秀学科带头人资助项目 (20071103)

作者简介: 王明润, 男, 1982 年生, 硕士生, 内蒙古工业大学材料科学与工程学院, 内蒙古 呼和浩特 010051, 电话: 0471-6575752, E-mail: wangmingrun@yahoo.com.cn

浸泡 24 h, 然后在 400 °C 进行 1 h 热处理, 最后用去离子水清洗, 风干备用, 试样标记为 MAONH。

将 MAO 和 MAONH 两组试样分别放入装有 Hank's 溶液的烧杯中, 在 36.5 °C 的水浴锅中进行生长实验, 模拟体液 3 d 更换一次。分别生长 7 d 和 21 d 将试样取出, 用去离子水冲洗后风干。

用 JSW-6360LV 扫描电子显微镜对涂层表面形貌和微观组织进行观察, 用扫描电镜附带的能谱仪对涂层的元素含量进行测定; 用 X 射线衍射仪对涂层的相组成进行分析。

## 2 结果及分析

### 2.1 碱热处理对微弧氧化膜的影响

图 1a 为 MAO 试样的表面形貌扫描电镜照片。由图可见, 微弧氧化膜表面由粗糙不平、多孔的熔融状物组成, 有的孔相互连通, 孔径达几微米, 类似大小不同的火山喷发后残留形貌。不同直径气孔的存在与试验过程中样品表面出现的大小不同的游动火花有关。这些残留气孔一般只有几微米深, 不会贯穿陶瓷膜而影响膜的整体性能。微弧区熔融物在放电通道内快速凝固时会重新阻塞放电通道, 只在膜表面残留一个不深的气孔。在膜表面同一部位多次放电后孔内喷出物堆积形成一个大颗粒。由于击穿形成的放电通道使氧化膜呈多孔状, 在随后的氧化过程中电解质粒子进入氧化膜, 形成杂质放电中心, 产生等离子放电, 使氧离子与基体金属强烈结合, 同时放出大量的热, 形成的氧化膜在基体表面熔融、烧结, 并在电解液中迅速冷却凝固, 使表面留下了凹凸不平的多孔形貌, 形成具有陶瓷结构的膜层。利用溶液的冷却作用使样品处于常温, 而局部氧化区域又可产生瞬间高温, 形成氧化物陶瓷相, 这是微弧氧化的独特之处<sup>[8~11]</sup>。

图 1b 是 MAONH 试样的表面形貌。与图 1a 相比, 试样表面的微孔数量减少, 微孔口径处变得更加平滑, 这是由于碱处理液对微弧氧化膜表面有腐蚀作

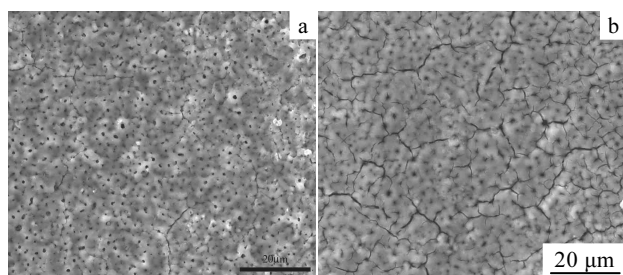


图 1 试样碱热处理前后的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of the MAO (a) and MAONH (b) coating

用所致, 与试验中碱处理后处理液中有一定量的沉淀物相一致。同时可见, 试样表面的微裂纹数量明显增多, 但并没有相互贯通, 这是由于热处理过程中基体和氧化膜的热膨胀系数不同所致。

图 2a 和 2b 分别为碱热处理前后微弧氧化膜层的能谱图。由图可见, 微弧氧化膜主要由 O、Na、Si、Ca、P、Ti、V 等元素组成。微弧氧化膜形成过程中, 氧通过扩散到达合金表面是氧化物陶瓷膜生长的重要机制。在等离子放电过程中, 氧以电解液中含氧根离子和溶解氧的形式通过等离子放电通道快速扩散至微弧区熔融钛合金附近, 并在等离子放电的高温高压作用下与基底钛合金元素发生化学反应, 形成氧化钛及其它各种形式的氧化物<sup>[12]</sup>。微弧氧化膜中 Si、Ca 和 P 元素都来自微弧氧化电解液, 这说明溶液离子可以渗入氧化膜中, 参与了微弧氧化反应。预示可以通过改变溶液成分、浓度等参数来调整钛合金微弧氧化膜的组成, 生长出掺有所需元素的氧化膜, 使膜层具有更好的生物相容性。表 3 为 MAO 和 MAONH 试样表面 Ca、P 和 Na 的原子百分含量。可见, 碱热处理后, 氧化膜中 P 元素消失, Na 和 Ca 元素的原子百分含量增加。

图 3 为碱热处理前后试样的 X 射线衍射图谱。由图 3 可知, Ti6Al4V 合金微弧氧化膜主要由金红石型 TiO<sub>2</sub>、锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 组成, α-Ti 的衍射峰来自基体。金红石和锐钛矿都是四方结构, 金红石的熔点为 1870

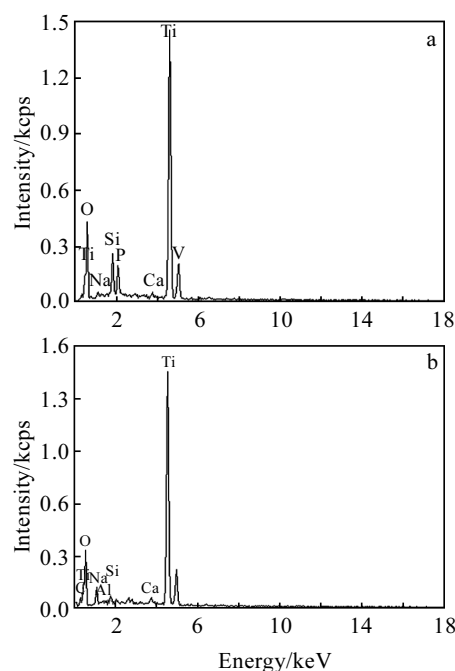


图 2 MAO 试样和 MAONH 试样的能谱图

Fig.2 EDS spectra of MAO (a) and MAONH (b)

表 3 试样表面 Ca、P 和 Na 的含量  
Table 3 Contents of Ca, P and Na on the surface of the samples (at%)

| Sample | Ca   | P    | Na   |
|--------|------|------|------|
| MAO    | 0.34 | 2.56 | 1.17 |
| MAONH  | 0.68 | 0    | 4.48 |

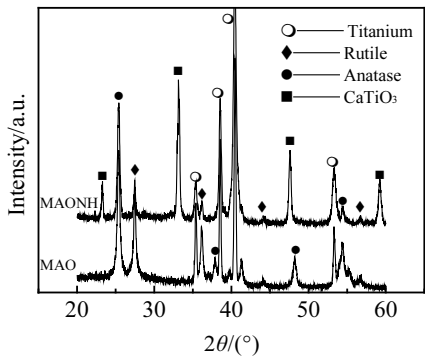
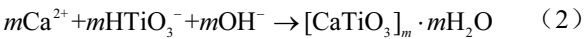


图 3 碱热处理前后试样的 XRD 图谱  
Fig.3 XRD patterns of MAO and MAONH

℃，具有很好的热力学稳定性。已有研究结果表明<sup>[13]</sup>，锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 和金红石型 TiO<sub>2</sub> 有利于诱导羟基磷灰石的生成及细胞的附着和生长，改善种植体与骨的结合。碱热处理后，膜层中有新相 CaTiO<sub>3</sub> 出现，这可能是由于在碱热处理过程中，NaOH 和氧化膜中的 TiO<sub>2</sub> 发生了化学反应所致，其反应式为<sup>[14]</sup>：



同时 Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>和溶液中的阴离子发生反应，生成钛酸钙，反应的化学方程式为：



2.2 碱热处理对生物活性的影响

图 4 为碱热处理前后试样在 Hank's 溶液中生长一定时间后的表面形貌。由 MAO 生长 7、21 d 的表面形貌对比可见，随着浸泡时间的延长，试样表面并未看到有沉积物出现。表 4 为能谱分析得到的 MAO 和 MAONH 生长 7、21 d 的 Ca、P 原子百分含量及 Ca/P。图 5 为 MAO 生长 0、7、21 d 的 XRD 图谱。可见没有 HA 峰的出现，表明 MAO 试样表面并没有诱导羟基磷灰石（HA）的形成。

由图 4d 可见，MAONH 试样表面裂纹处已有少量沉积物出现，同时，由表 3 和表 4 对比可见，Ca、P 的原子百分含量有所增加，且生长 7 d 的 Ca/P 约为 1.716，这说明表面沉积物中含有 Ca、P 元素，且可能为羟基磷灰石（Ca/P 为 1.67）。图 6 为 MAONH 试样生长 0、7、21 d 的 X 射线衍射图谱。由生长 7 d 的衍射图谱看，并没有出现 HA 的衍射峰，这可能是由于沉积物的结晶度比较低和量比较少的原因。由图 4f 可

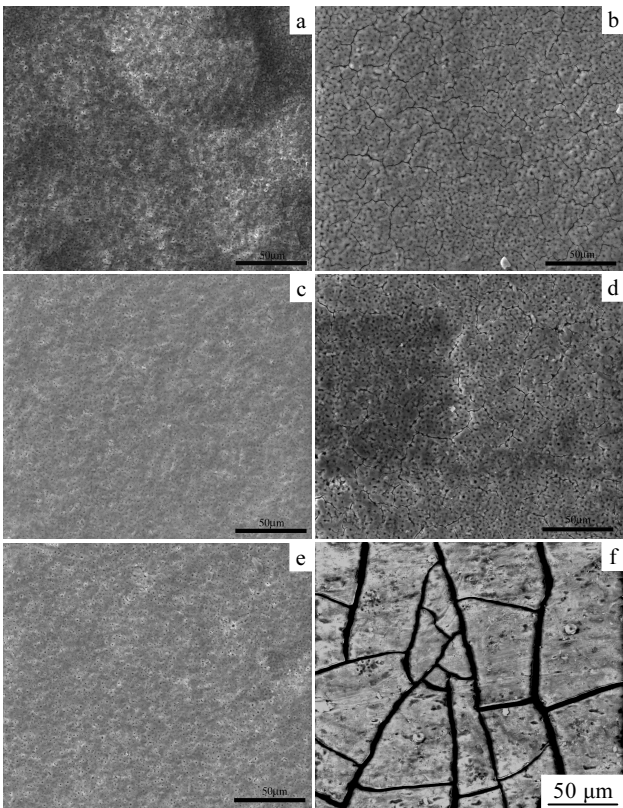


图 4 在 Hank's 溶液中生长不同时间后试样的表面形貌  
Fig.4 Surface morphologies of the MAO and MAONH coating immersed in Hank's solution for different time:  
(a) MAO, 0 d, (b) MAONH, 0 d, (c) MAO, 7 d,  
(d) MAONH, 7 d, (e) MAO, 21 d, and (f) MAONH, 21 d

表 4 MAO 和 MAONH 在 Hank's 溶液中生长 7、21 d 的 Ca、P 含量及 Ca/P

Table 4 Contents of Ca, P (at%) and Ca/P atomic ratios of MAO and MAONH coating immersed in Hank's solution for 7 and 21 d

| Element | MAO   |       | MAONH |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|
|         | 7 d   | 21 d  | 7 d   | 21 d  |
| Ca/at%  | 0.37  | 0.42  | 1.63  | 27.11 |
| P/at%   | 2.10  | 1.82  | 0.95  | 18.75 |
| Ca/P    | 0.176 | 0.231 | 1.716 | 1.446 |

见，MAONH 试样表面的微孔消失，试样表面已经完全被一层较厚的新物质所覆盖，由于沉积物和基体的热膨胀系数不同，试样表面已出现大的裂纹。由表 4 可见，MAONH 试样生长 21 d 后，Ca 元素的含量为 27.11at%，P 的含量为 18.75at%，Ca/P 约为 1.446，说明沉积物主要由 Ca、P 元素组成。同时由图 6 MAONH 试样生长 21 d 的 XRD 图谱可见，出现了很强的 HA 的衍射峰，证明此沉积物为羟基磷灰石（HA），可见碱热处理明显提高了微弧氧化膜的生物活性。

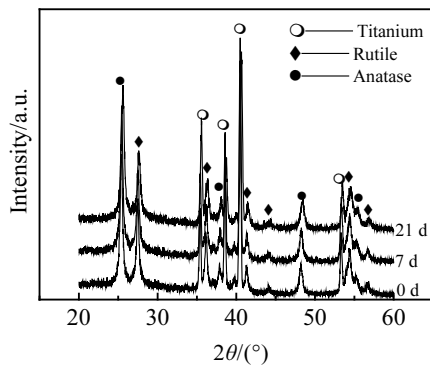


图 5 MAO 在 Hank's 溶液中生长 0, 7, 21 d 的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of MAO coating immersed in Hank's solution for 0, 7 and 21 d

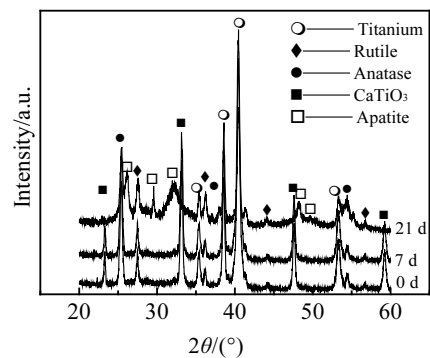


图 6 MAONH 在 Hank's 溶液中生长 0, 7, 21 d 的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of MAONH coating immersed in Hank's solution for 0, 7 and 21 d

模拟体液从本质上讲是含  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  离子的过饱和溶液。当满足热力学和动力学条件时, 钙磷化合物会自然结晶。但是这样的匀质形核需要克服较高的能垒, 而模拟体液的过饱和度是不可能达到的。要想从模拟体液中形成磷灰石必须有一种外在的激励源。在形成具有相同临界尺寸的晶核时, 凹面处的临界晶核的体积最小, 容易成核, 成核率也最高, 平面次之, 凸面最差。微弧氧化膜表面粗糙多孔的形貌为羟基磷灰石沉积提供了有利的位置, 而基于粗糙多孔的微弧氧化膜在 Hank's 溶液中浸泡后并未诱导形成羟基磷灰石的事实, 说明粗糙多孔的表面有利于磷灰石的成核, 但并不是决定因素。

MAONH 试样表面形成的钛酸钙, 在 Hank's 溶液中易发生水解, 生成大量的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  离子, 由静电引力的作用, 将带正电的  $\text{Ca}^{2+}$  离子吸附到表面, 表面所吸附的大量的  $\text{Ca}^{2+}$  离子同时又能吸引带负电的  $\text{HPO}_4^{2-}$ , 又由于 MAONH 膜层中含有  $\text{Na}^+$  离子,  $\text{Na}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子同模拟体液中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  离子发生离

子交换, 从而使 MAONH 试样表面附近能在较短时间内达到 Ca-P 过饱和。 $\text{Ca}^{2+}$  离子又使表面附近的 pH 值增大,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{OH}^-$  离子的活度积就增大, 从而引起了磷灰石晶核的形成<sup>[15]</sup>。

虽然能谱分析表明, 浸泡 7 和 21 d 后沉积物的 Ca/P 分别为 1.716 和 1.446, 但研究认为<sup>[16]</sup>, 具有生物活性的植入体在体内, 植入体表面与体液间发生离子交换和结构重排, 沉积的羟基磷灰石还会发生再溶解结晶等过程, 最终形成与周围骨组织的直接结合。因此, 虽然在 Hank's 溶液中浸泡后, 试样表面形成的磷灰石层的 Ca/P 比有所差别, 但植入体内后会由于结构重构而形成与骨组织的直接结合, 因此并不影响其生物活性。因为模拟体液是钙、磷的过饱和溶液, 所以羟基磷灰石 (HA) 一旦形成, 就可以通过消耗周围溶液中的钙、磷离子而自发长大。

### 3 结 论

1) 钛合金经微弧氧化处理, 可以得到粗糙、多孔的含 Ca、P 的氧化膜, 该膜主要由金红石型  $\text{TiO}_2$  和锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  组成。

2) 微弧氧化膜经碱热处理后, 微孔口径处变得更加平滑, P 元素消失, Ca、Na 元素的原子百分含量增大, 同时出现了钛酸钙相。

3) 氧化膜粗糙多孔的表面有利于磷灰石的成核, 碱热处理后形成的钛酸钙水解才是诱导磷灰石形成的主要原因。

### 参考文献 References

- [1] Yang Sen, Man Hau-Chung. *Key Engineering Materials*[J], 2007, 330~332: 569
- [2] Xu Shuhua(徐淑华), Wang Yingjun(王迎军), Luo Chengping(罗承萍). *Materials Review*(材料导报)[J], 2002, 16(1): 48
- [3] Ren Qiang(任 强), Wu Xiulan(武秀兰). *China Ceramics*(中国陶瓷)[J], 2004, 40(1): 35
- [4] Dan Min(但 敏), Li Bin(李 斌), Chen Feng(陈 枫) *et al.* *Progress in Modern Biomedicine*(现代生物医学进展)[J], 2006, 6(11): 125
- [5] Lü Yupeng(吕宇鹏), Zhu Ruifu(朱瑞富). *Journal of Biomedical Engineering*(生物医学工程学杂志)[J], 2001, 18(3): 451
- [6] Wu Xiangqing(吴向清), Xie Faqin(谢发勤). *Materials Review*(材料导报)[J], 2005, 19(6): 85
- [7] Xue Wenbin(薛文斌), Deng Zhiwei(邓志威), Lai Yongchun(来永春) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2000(1): 1
- [8] Xue Wenbin, Wang Chao, Chen Ruyi *et al.* *Materials Letters*[J],

- 2002: 435
- [9] Huang Ping(黄 平), Xu Kewei(徐可为), Han Yong(憨 勇). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(9): 1565
- [10] Huang Ping(黄 平), Xu Kewei(徐可为), Han Yong(憨 勇). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(4): 273
- [11] Wang Y M, Jiang B L, Lei T Q *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2006, 201: 82
- [12] Wei Daqing, Zhou Yu, Wang Yaming *et al. Applied Surface Science*[J], 2007, 253: 5045
- [13] Ma Chen(马 臣), Wang Yinghui(王颖慧), Qu Lijie(曲立杰) *et al. Journal of Jiamusi University*(佳木斯大学学报)[J], 2007, 25(1): 52
- [14] Wei Daqing, Zhou Yu, Jia Dechang *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2007, 3(5): 817
- [15] Huang Ping(黄 平), Xu Kewei(徐可为), Han Yong(憨 勇). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2004, 32(12): 1450
- [16] Liang Fanghui(梁芳慧), Wang Keguang(王克光), Zhou Lian(周 廉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(10): 1014

## Effects of Alkali and Heat Treatment on Bioactivity of Micro-Arc Oxidized Coating on Ti6Al4V Alloy

Wang Mingrun, Yang Sen, Wang Sanjun

(Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

**Abstract:** Porous  $\text{TiO}_2$  coating containing calcium and phosphate was prepared on Ti6Al4V alloy substrate using micro-arc oxidation, which was termed as MAO. And the MAO coating was treated by alkali and annealing, which was termed as MAONH. The morphology, element content and phase composition of the two kinds of coatings were analyzed by SEM, EDS and XRD, respectively. The results show that the MAONH coating is mainly composed of anatase, rutile and  $\text{CaTiO}_3$  phases, which is very different from the MAO coating. It is found that  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{P}^{5+}$  ion deposit on the MAONH coating more easily than that on the MAO coating. The reason could be the hydrolysis of  $\text{CaTiO}_3$  soaking in Hank's solution, which results in abundant  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{OH}^-$  ions. The apatite is deposited on the MAONH coating by ionic exchanges between  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$  ions of the MAONH coating and  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  ions in the Hank's solution.

**Key words:** bioactivity; micro-arc oxidation; HA; heat treatment

---

Biography: Wang Mingrun, Candidate for Master, Department of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, P. R. China, Tel: 0086-471-6575752, E-mail: wangmingrun@yahoo.com.cn