

电参数对钛合金微弧氧化生物活性陶瓷层钙磷成分的影响^①

蒋百灵, 徐 胜, 时惠英, 李钧明
(西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘 要: 采用自行研制的微弧氧化设备于 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}-\text{CaC}_2\text{H}_5(\text{OH})_2\text{PO}_4$ 溶液中制备了富含 Ca、P 成分的钛合金微弧氧化陶瓷层, 研究了电压、电流密度、占空比等电参数对陶瓷层中 Ca、P 成分的影响及 Ca、P 在膜层中的分布。结果表明: 随着电压或电流密度的升高, 膜层中 Ca、P 相对含量增大, 但 Ca 的增长速度远快于 P, 使得 Ca、P 的摩尔比随电压或电流密度的升高而增大; 而占空比对膜层中 Ca、P 成分影响略有不同, 随着占空比的增大, P 相对含量先减少, 而后很快趋于平缓, Ca 相对含量和 Ca、P 摩尔比则呈上升趋势; 沿膜层由表及里, Ca 元素在膜层的含量分布呈现类似二次曲线递减趋势, P 膜层中含量则大体均匀, 但在膜基交界面迅速降为零。

关键词: 钛合金; 电参数; 微弧氧化; 钙; 磷

中图分类号: TG 146.2⁺ 3 TG 147.453

文献标识码: A

Effect of electric parameter on calcium and phosphorus component of bioactivity micro-arc oxidation coatings on titanium alloy

JIANG Bai-ling XU Sheng SHI Hui-ying LI Jun-ming
(School of Materials Science and Engineering
Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract Ceramic oxide coatings containing calcium and phosphorous were formed on titanium alloy in $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}-\text{CaC}_2\text{H}_5(\text{OH})_2\text{PO}_4$ solution by micro-arc oxidation. The effects of electric parameters including voltage, current density and duty cycle on calcium, phosphorous component and distribution of the coatings were studied. The results show that calcium and phosphorous comparative contents increase with voltage or current density increasing, but calcium increases more quickly than phosphorous, and the mole ratio of Ca and P increases with the voltage or current density increasing. The effects of duty cycle on the calcium and phosphorous component are slightly different. With duty cycle increasing, the phosphorous comparative contents decrease firstly, then tend to stable, while calcium comparative content and mole ratio of Ca and P increase. From the surface to inner, calcium content decreases gradually in a similar trend of conic and the phosphorous content remains generally uniform in the coating, but decreases quickly to zero in the coating-substrate interface.

Key words titanium alloy; electric parameter; micro-arc oxidation; calcium; phosphorous

钛合金用于人体硬组织修复和替换材料方面已逐渐成为主要的金属医用材料^[1-3]。但仍存在以下

不足: 1) 质软, 生成的磨屑游离于植入体附近, 容易引起炎症; 2) 自身的生物惰性不能诱发磷灰石

① 收稿日期: 2004-08-31; 修订日期: 2004-11-23

作者简介: 蒋百灵 (1960-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 徐 胜, 硕士; 电话: 029-82312592; E-mail: pauks625@163.com

的沉积,使钛合金和骨组织之间不能形成强有力的化学骨性结合。基于以上问题特别是生物活性问题,对钛合金进行表面改性以改善其生物学性能日益引起了人们重视^[4-5]。

采用微弧氧化技术^[6-10]在一些有色金属及其合金表面生长一层与基体结合强度高、以合金氧化物为主体的陶瓷层,且此陶瓷层具有内层致密、外层粗糙多孔的特点^[11-12]。利用此特点,既可以提高钛金属及其合金的表面硬度,又便于实现生物功能学对材料特性的要求^[13]。研究还发现,通过调整电解液的成分可以使微弧氧化陶瓷层富含人体硬组织的基本成分——Ca、P元素,进而改善生物活性^[14-15]。具有生物活性的粗糙层(富含Ca、P元素)不仅有利于骨细胞在其上面的攀附生长,而且可以缩短种植体在体内初始固位周期。而致密层避免了钛基体与人体液接触,防止钛的磨损与脱落,从而可能解决医用钛及其合金所存在的上述问题。由于最接近人体硬组织中无机成分的物质——羟基磷灰石(HA)中的Ca与P摩尔比为1.67,因此目前医用材料界倾向钛表面改性层的Ca与P的摩尔比宜控制为1.60~1.70^[16-17],但这仍有待于严格的生物实验进一步验证。

本文作用利用微弧氧化技术在钛合金表面制备生物陶瓷层,研究了不同电参数对膜层中Ca、P含量及其比值的影响,并获得它们的变化趋势,为医学界确定膜层的Ca、P含量为何值时具有最佳生物活性提供实验平台。

1 实验

实验材料为Ti6Al4V合金,矩形试样尺寸为30 mm×25 mm×1 mm。试样经800#金刚石砂纸打磨后,在HF和HNO₃混合液中侵蚀10 min,再依次经乙醇、去离子水超声波清洗,然后烘干放入电解槽进行实验。电解液由去离子水、(CH₃-COO)₂Ca·H₂O(0.03 mol/L)和CaC₂H₅(OH)₂-PO₄(0.2 mol/L)配置而成,pH值为10~11,温度控制在室温左右。采用自行研制的65 kW微弧氧化装置对试样进行表面处理,装置主要由高压电源控制柜、电解槽、搅拌系统和冷却系统等组成。

采用DN-5400能谱仪分析试样表面元素成分,用Oxford公司生产能谱仪(NCA Energy⁺元素分析范围:Be⁴⁺-U⁹²)沿膜层截面做成分线扫描。

2 结果与分析

2.1 电压对膜层中Ca、P成分的影响

在微弧氧化过程中,电压是主要的电源控制参数之一,也是影响膜层组织与成分的主要因素之一。图1所示为在频率为400 Hz,占空比为15%,氧化时间为10 min条件下所得电压与微弧氧化膜层中Ca和P相对含量及其摩尔比的关系(由于DN-5400能谱仪只能分析原子序数大于11的元素,因此设定Ti、Al、V、Ca、P为膜层的全部元素,所谓的Ca、P相对含量都是指Ca、P相对于这5种元素的摩尔分数)。由图可见,膜层中Ca、P摩尔相对含量随着电压的升高呈线性增加,但Ca相对含量的增长速度明显快于P元素的,因此Ca、P摩尔比也随着电压的升高而升高。

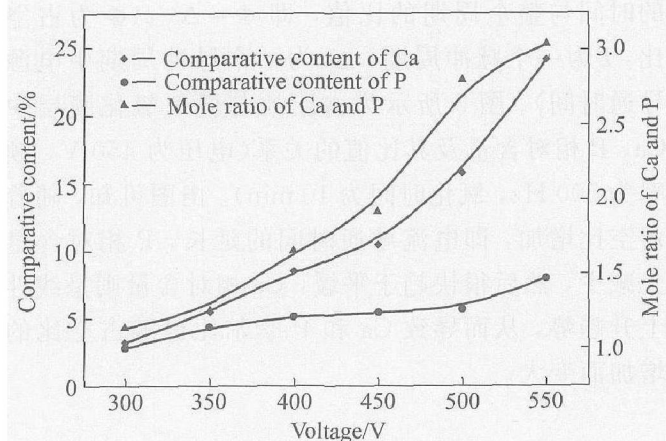


图1 电压对微弧氧化膜层中Ca和P相对含量及Ca、P摩尔比的影响

Fig 1 Effects of voltage on Ca and P comparative content and mole ratio of Ca and P in micro-arc oxidation coating

2.2 电流密度对膜层Ca、P成分的影响

图2所示为电流密度与微弧氧化膜层中Ca和P相对含量及其摩尔比的关系(频率为450 Hz,占空比为10%,氧化时间为10 min)。由图中可看出,随着电流密度的不断升高,Ca和P相对含量及其比值也呈上升趋势,与图1中Ca和P的相对含量曲线类似。电流密度的增加必然会提高作用在试样表面的电压,从而出现电流密度对膜层中Ca和P相对含量及其比值的影响与电压对它们的影响相似的结果。

2.3 占空比对膜层中Ca、P成分的影响

占空比是指在一个脉冲电流周期内,电流导通的时间与整个周期的比值,即 $\Phi = \Delta t / t$ (Φ 为占空

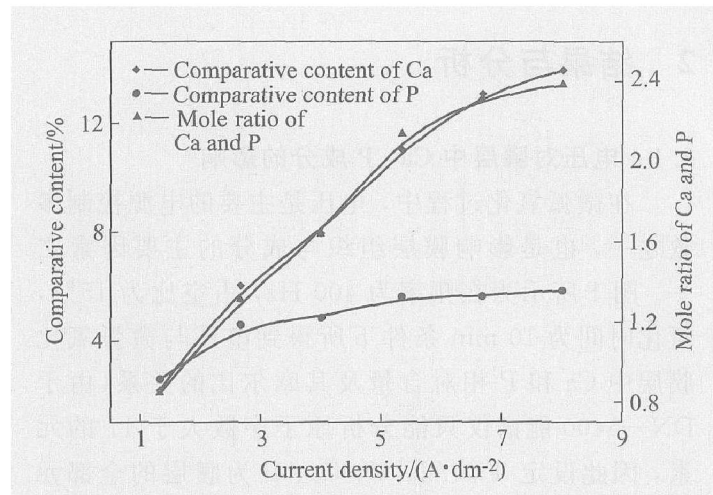


图 2 电流密度对微弧氧化膜层 Ca、P 相对含量及 Ca 和 P 摩尔比的影响

Fig 2 Effects of current density on Ca, P comparative content and mole ratio of Ca and P in micro-arc oxidation coating

比, t 为一个脉冲周期, Δt 为一个脉冲周期中电源导通时间)。图 3 所示为占空比与微弧氧化膜层中 Ca、P 相对含量及其比值的关系 (电压为 450 V, 频率为 500 Hz, 氧化时间为 10 min)。由图可知, 随着占空比增加, 即电流导通时间的延长, P 相对含量先减少, 然后很快趋于平缓, Ca 相对含量则呈线性上升趋势, 从而导致 Ca 和 P 摩尔比也随占空比的增加而变大。

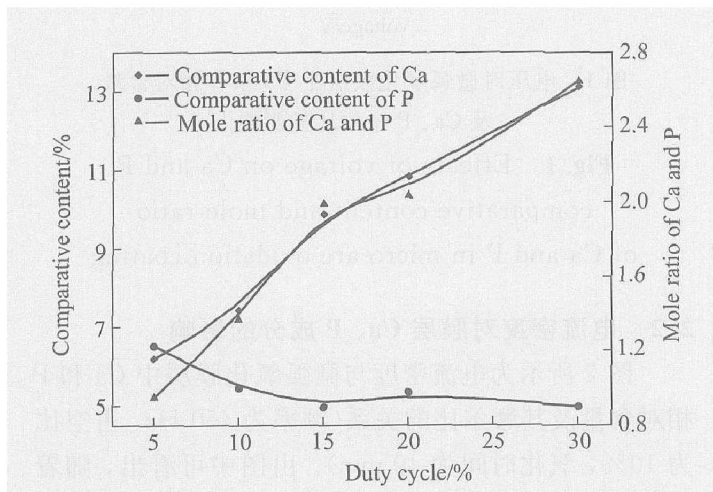


图 3 占空比对微弧氧化膜层 Ca、P 相对含量及 Ca 和 P 摩尔比的影响

Fig 3 Effects of duty cycle on Ca and P comparative content and mole ratio of Ca and P in micro-arc oxidation coating

2.4 膜层截面成分分析

在不同电参数条件下, 所得微弧氧化膜层截面结构相似。图 4 所示为在电参数 $U = 550 \text{ V}$, $f = 450$

Hz 和 $\Phi = 20\%$ 的条件下制得样品的微弧氧化横截面组织及 Ca、P、Ti、Al、V 和 O 元素的线性扫描。由图可见, 膜层表面有许多类似火山口的孔, 这是起弧后放电通道留下的痕迹。由于在 550 V 高电压条件下所形成的膜层较为粗糙, 使得膜层厚约 20 μm , 且为多孔洞, 但内膜与基体结合良好, 呈犬牙交错锯齿状。由元素谱线分布趋势可推知: Ca 元素沿膜层由表及里, 含量分布呈现类似二次曲线递减趋势; P、O 元素在膜层中变化趋势相似, 由表及里, 在膜层中含量大体均匀, 但在膜层与基体交界的过渡区域迅速降为零。Ti、Al、V 元素沿膜层界面的线扫描变化呈相似趋势, Ti、Al、V 在膜层中的含量较为均匀, 但在基体的含量明显高于膜层中的含量, 且由表及里, 内膜与基体交界处是各元素含量由低到高的过渡区域。

2.5 机理分析

将钛合金试样放入电解液中, 通电后, 表面立即形成一层极薄的绝缘膜, 同时在试样与溶液的固液相界面发生电荷的空间分离, 形成扩散双电层, 如图 5 所示。

假设试样表面电势为 φ_0 , φ 为扩散区内距离试样表面 x 处某点的电势, 溶液中正负离子视为点电荷, 则正负离子在扩散区的分布数为

$$n^+ = n_0 \exp(-ze\varphi/(kT)) \quad (1)$$

$$n^- = n_1 \exp(ze\varphi/(kT))$$

式中 n^+ 、 n^- 分别为单位体积溶液所含的正、负离子数; n_0 、 n_1 分别为无外加电场时单位体积溶液中的正离子、负离子数; $\exp(-ze\varphi/(kT))$ 为 Boltzmann 因子。

由于双电层的厚度 δ 只与溶液的性质有关, 且往往小至微米级, 甚至埃级, 所以可将正、负离子在双电层的浓度梯度变化作线性处理, 如正离子沿 x 负方向的浓度梯度:

$$\begin{aligned} \frac{dc^+}{dx} &= -\frac{dn^+}{dx} = -\frac{n_0 - n_0 \exp(-ze\varphi_0/(kT))}{\delta} \\ &= -\frac{n_0(1 - \exp(-ze\varphi_0/(kT)))}{\delta} \end{aligned} \quad (2)$$

则正离子沿负方向扩散通量

$$J = -D \frac{dc^+}{dx} = D \frac{n_0(1 - \exp(-ze\varphi_0/(kT)))}{\delta} \quad (3)$$

式中 D 为扩散系数, 与扩散物质及介质本性、粘度等因素有关。

当正、负两端电压超过绝缘膜的击穿电压时,

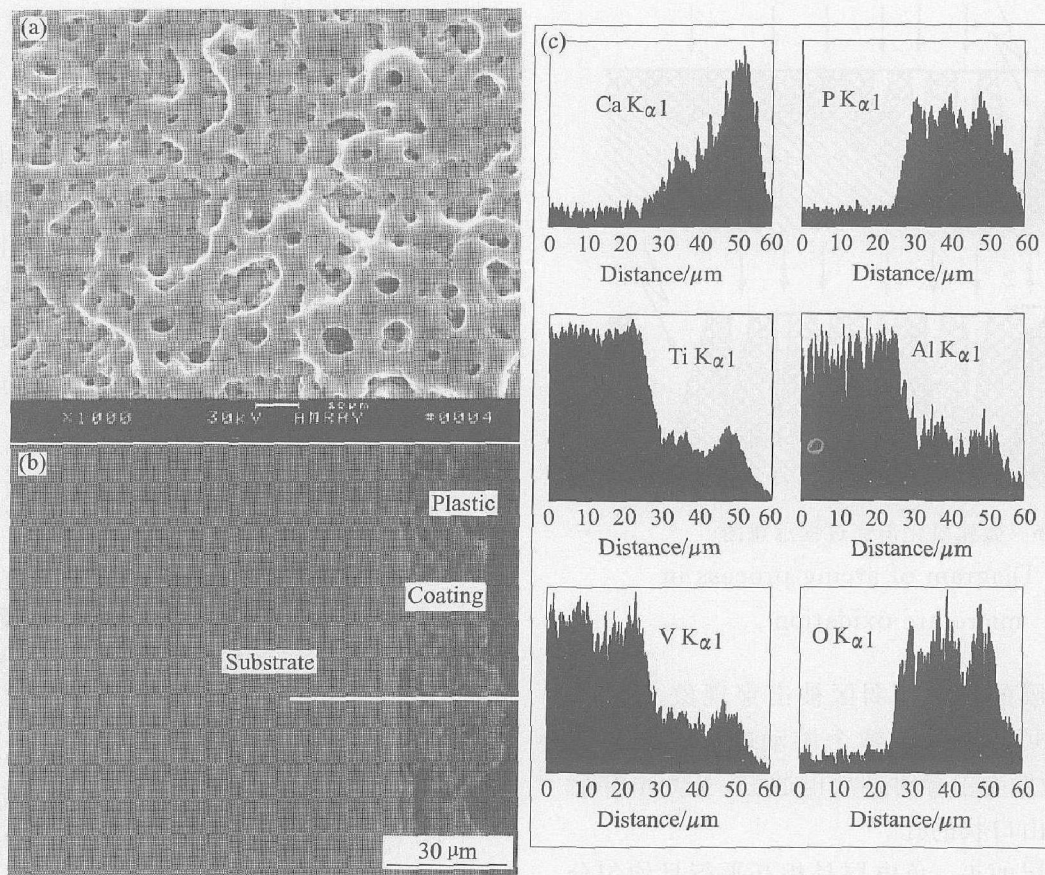


图 4 Ti6Al4V 合金于 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{CaC}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{PO}_4$ 溶液中的微弧氧化横截面组织及元素的线扫描

Fig 4 Microstructures and elements line scanning of cross-section of micro-arc oxidation coating on Ti6Al4V alloy deposited in $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{CaC}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{PO}_4$ solution
(a) — Surface morphology (b) — Cross-section morphology
(c) — EDS patterns of elements ($U = 550 \text{ V}$; $f = 450 \text{ Hz}$ $\Phi = 20\%$)

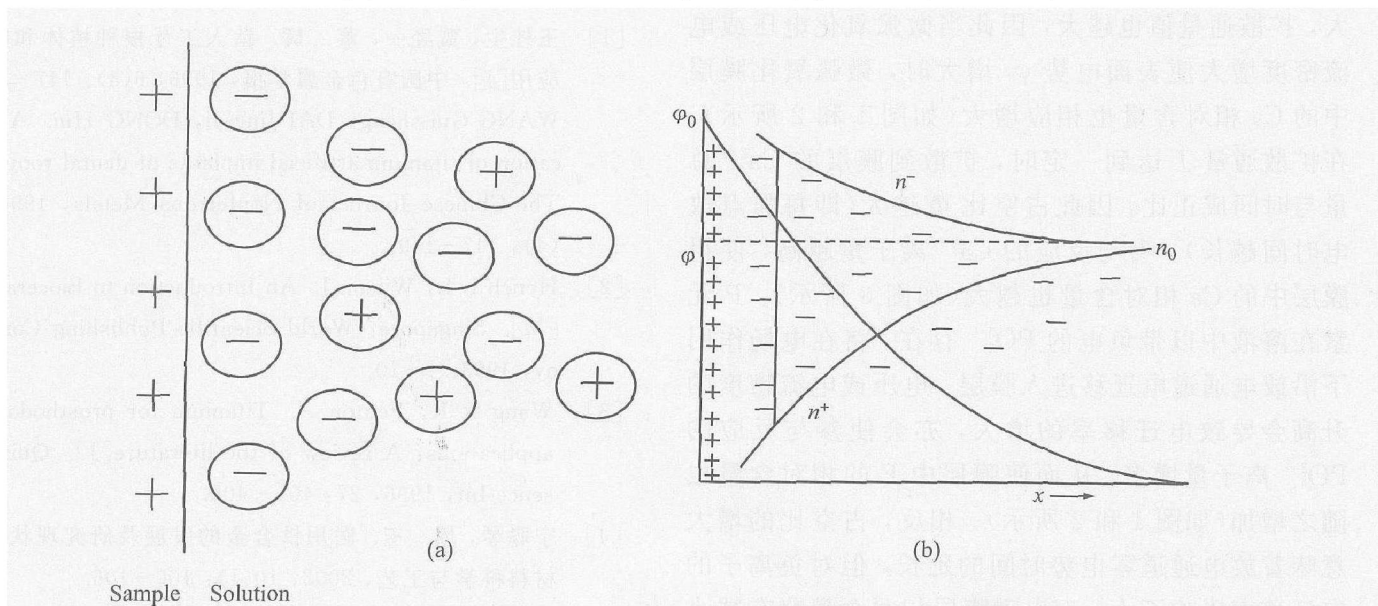


图 5 扩散双电层模型

Fig 5 Model of double electrode layer diffused (a) and distribution of positive and negative ions in solution interface (b)

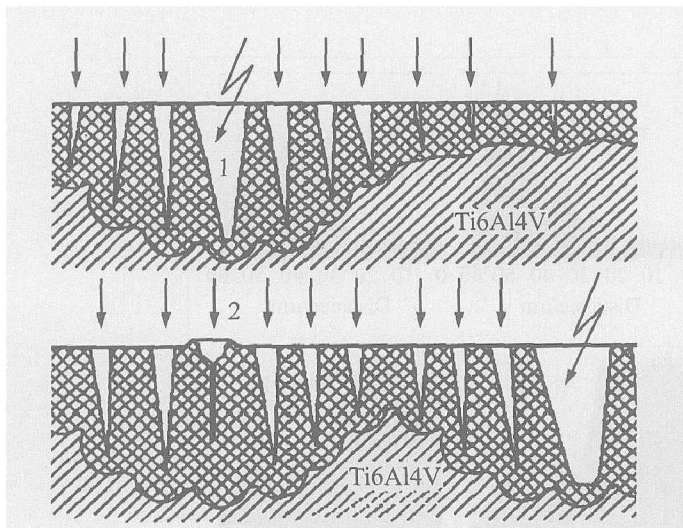


图 6 微弧氧化击穿过程示意图

Fig 6 Diagram of arcing process in micro-arc oxidation

就会发生绝缘膜的某些薄弱区被击穿现象,同时,在试样的表面可以看见无数个游动的弧点或火花(见图 6),1为发生击穿时的放电通道,2为击穿后所留下来类火山口状的孔。

假定双电层的正、负电层是相互平行且均匀分布的平板电容器,且这个平板电容是由无数个平板小电容器组成。当微弧氧化发生时,每个弧点微区代表一个平行小电容被击穿破坏,小电容两极电势从 φ_0 瞬间降为零。与此同时,弧点微弧所对应溶液中的正离子 (Ca^{2+}) 由于无电势 φ_0 对它的排斥而沿着击穿放电通道 1 迅速扩散到微弧氧化膜层处,并参与微弧氧化反应(见图 6)。由式 (3) 可知, φ_0 越大,扩散通量值也越大,因此当微弧氧化电压或电流密度增大使表面电势 φ_0 增大时,微弧氧化膜层中的 Ca 相对含量也相应增大(如图 1 和 2 所示)。在扩散通量 J 达到一定时,扩散到膜层的 Ca^{2+} 总量与时间成正比,因此占空比 Φ 越大(即每弧点放电时间越长),参与反应的 Ca^{2+} 离子量越高,使得膜层中的 Ca 相对含量也越大(如图 3 所示)。P 元素在溶液中以带负电的 PO_4^{3-} 存在,将在电场作用下沿放电通道电迁移进入膜层。电压或电流密度的升高会导致电迁移率的增大,亦会使参与反应的 PO_4^{3-} 离子量增多,从而使膜层中 P 的相对含量也随之增加(如图 1 和 2 所示)。相反,占空比的增大意味着放电通道零电势时间的延长,但对负离子的电迁移率影响不大,而出现膜层相对含量略有减小是由于 Ca 总体含量的增加使 Ca、P、Ti、Al 和 V 元素的总量基数变大,从而使 P 相对含量反而变小所致(如图 3 所示)。

在微弧氧化过程中,扩散、电迁移分别是 Ca、P 进入膜层的重要机制。因此,沿膜层由表面向里, Ca 元素呈现类似二次曲线递减趋势,而 P 元素在膜层大体保持均匀不变,如图 4 所示。由以上实验结果讨论可知,电参数是影响微弧氧化膜层 Ca、P 元素含量的重要因素,可使 Ca、P 含量及其比值随着电参数的变化在不同范围内变化。由此可见,在合适的电解液中,膜层中 Ca、P 相对含量及其摩尔比可通过电参数进行设计或控制,以便在适当的范围内为医学界提供不同 Ca、P 含量的生物活性膜层。

3 结论

1) 电压与电流密度对微弧氧化膜层 Ca、P 成分的影响相似,并随着电压或电流密度的增大,膜层中 Ca、P 相对含量呈线性增长趋势,但 Ca 元素的增长速度远快于 P 元素的增大速度,使得 Ca 和 P 摩尔比也随电压或电流密度的升高而增大。

2) 随着占空比的增大,膜层中 P 相对含量略有减少后很快趋于平缓, Ca 的相对含量则呈线性上升趋势,从而导致 Ca 和 P 摩尔比也随之增大。

3) 沿膜层由表及里, Ca 元素在膜层中的含量呈现类似二次曲线递减趋势,而 P 在膜层中的含量大体保持均匀,但在膜基交界面迅速降为零。

REFERENCES

- [1] 王桂生,戴经一,董辉. 钛人工牙根种植体和临床应用 [J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(4): 147-149.
WANG Guisheng DAI Jing-yi DONG Hui Application of titanium artificial implants of dental root [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(4): 147-149.
- [2] Hench L L, Wilson J. An Introduction to Bioceramics [M]. Singapore: World Scientific Publishing Company, 1993. 1-10.
- [3] Wang R R, Fenton A. Titanium for prosthodontics applications: A review of the literature [J]. Quintessence Int, 1996, 27: 401-408.
- [4] 宁聪琴,周玉. 医用钛合金的发展及研究现状 [J]. 材料科学与工艺, 2002, 10(1): 100-106.
NING Cong-qin, ZHOU Yu. Development and research status of biomedical titanium alloys [J]. Material Science & Technology, 2002, 10(1): 100-106.

- [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
ZHANG Yumei, GUO Tianwen, LI Zuo-chen. The researches on titanium and titanium alloy in dental use [J]. Journal of Biomedical Engineering, 2000, 17(2): 206-208
- [6] 蒋百灵, 张淑芬, 吴国建, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及其耐腐蚀性 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 454-457.
JIANG Baoling, ZHANG Shu-fen, WU Guo-jian, et al. Microflaw and phases constitution of ceramic formed by micro-arc oxidation on magnesium alloys and their influence on corrosion-resistance [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 454-457.
- [7] 吴晓宏, 姜兆华, 王福平, 等. 重铬酸钾对钛合金表面微等离子体氧化陶瓷膜结构和耐蚀性的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 806-809
WU Xiao-hong, JIANG Zhao-hua, WANG Fu-ping, et al. Effect of potassium dichromate on structure and anticorrosive properties of ceramic film grown on Ti alloy by micro-plasma oxidation [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 806-809
- [8] Gnedenkov S V, Gordienko P S, Sinebryukhov S L, et al. Antiscuff coatings obtained by micro-arc oxidation of titanium alloys [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2000, 73(1): 6-9
- [9] Xue W B, Wang C, Chen R Y, et al. Structure and properties characterization of ceramic coating produced on Ti-6Al-4V alloy by micro-arc oxidation in aluminate solution [J]. Mater Lett, 2002, 52(6): 435-441.
- [10] 蒋百灵, 张菊梅, 时惠英. 钛合金微弧氧化膜表面形貌对膜/环氧树脂结合强度的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 539-542
JIANG Baoling, ZHANG Jumei, SHI Hu-ying. Effect of surface morphology of micro-arc oxidation coating of titanium alloy on bonding strength of coating/epoxy resin [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 539-542
- [11] 王亚明, 蒋百灵, 雷霆权, 等. 电参数对 Ti-6Al-4V 合金微弧氧化陶瓷膜结构特性的影响 [J]. 无机材料学报, 2003, 18(6): 1325-1330
WANG Yaming, JIANG Baoling, LEI Ting-quan, et al. Effect of electrical parameters on the micro-structure of microarc oxidation ceramic coating on Ti-6Al-4V alloy [J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18(6): 1325-1330
- [12] 黄平, 徐可为, 慈勇. 钛合金表面微弧氧化膜的特点及成膜分析 [J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(4): 272-275
HUANG Ping, Xu Kewei, HAN Yong. Character and mechanism of the film by micro-arc oxidation on titanium alloy [J]. Rare Metal Material and Engineering, 2003, 32(4): 272-275
- [13] Schreckenbach J P, Marx G, Schlotting F, et al. Characterization of anodic spark-converted titanium surface for biomedical applications [J]. Journal of Materials Science Materials, 1999, 10(8): 453-457.
- [14] 黄平, 徐可为, 慈勇. 基于表面生物学改性的多孔二氧化钛/磷灰石复合薄膜的制备 [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(3): 316-320
HUANG Ping, XU Kewei, HAN Yong. Study of porous titanium/hydroxyapatite multiple film based on Biological treatment [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(3): 316-320
- [15] 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 TiD₂/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
ZHANG Yong, HUANG Ping, XU Kewei, et al. Influence of Ca concentration in electrolyte and hydrothermal condition on the morphology and composition of the TiD₂/hydroxylapatite composite layer by micro-arc oxidation [J]. Rare Metal Material and Engineering, 2003, 32(12): 1007-1010
- [16] Zhu X L, Kim K H, Jeong Y. Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial [J]. Biomaterials, 2001, 22: 2199-2206
- [17] Frauchinger V M, Schlotting F, Gasser B, et al. Anodic plasma-chemical treatment of CP titanium surfaces for biomedical applications [J]. Biomaterials, 2004, 25: 593-606

(编辑 李艳红)