

TA2 表面微弧氧化-水热合成复合陶瓷膜层结构及其表面能分析

徐琳¹, 丁建宁^{1,2}, 许晓静¹, 李伯全¹, 牛小丫¹

(1. 江苏大学, 江苏 镇江 212013)

(2. 常州大学, 江苏 常州 213164)

摘要: 采用微弧氧化-水热法在纯钛 TA2 表面制备了含有羟基磷灰石、金红石相 TiO₂ 及锐钛矿相 TiO₂ 的复合陶瓷膜层。观测与分析复合陶瓷膜层的微观形貌、元素成分、粗糙度及相组成, 探讨水热时间对其结构及表面能的影响。结果表明, 水热处理后膜层表面结晶形核出大量光滑且较规则的条柱状及针状 HA 颗粒, 不同水热时间的膜层表面基本组成元素均为 Ti、O、Ca、P。随着水热时间的延长, 膜层表面 HA 晶粒增多, 体积增大, 表面粗糙度呈现先下降后上升的趋势。膜层表面与水的接触角在 116.0°~140.2°之间, 均大于纯钛 TA2 基材与水的接触角 77.3°; 疏水性能增强; 膜层表面能为 150.7~282.9 mJ m⁻², 较纯钛 TA2 基材的 27.5 mJ m⁻² 提高了 4 倍以上。粗糙度的改变是导致膜层表面能提高的主要因素。

关键词: 纯钛; 微弧氧化; 水热合成; 表面能; 羟基磷灰石

中图分类号: TG146.2⁺3; R318.08

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2080-06

钛及钛合金具有比强度高、密度低、生物相容性和力学性能好、弹性模量小且与人体硬组织的弹性模量相当等特点, 成为人工关节、人工骨、牙种植体等医用植入物的优选材料^[1~3]。然而医用钛在生理环境下存在生物活性不足、耐腐蚀性能降低、耐磨性差、金属离子释放等问题, 影响其长期安全植入效果^[4,5]。羟基磷灰石 (hydroxyapatite, HA) 生物活性好、安全无毒可靠, 但其脆性大、强度低。国内外学者采用激光熔覆^[6]、溶胶凝胶^[7]、等离子体喷涂^[8]等方法, 对钛材进行表面改性制备兼具两者优势的钛基羟基磷灰石陶瓷层, 但等离子体喷涂^[9]及激光熔覆制备过程的高温可能会引起羟基磷灰石分解、材料的相变或脆裂, 而溶胶凝胶法结合力不高。微弧氧化-水热复合处理技术是通过微弧氧化 (micro-arc oxidization, MAO) 在钛材表面原位生长内部致密与钛基材结合牢固、耐磨、耐腐蚀、富含钙磷的金红石相 (Rutile) TiO₂ 和锐钛矿相 (Anatase) TiO₂ 多孔氧化物陶瓷膜层, 再经水热合成 (hydrothermal synthesis, HS) 将以非晶态形式存在的 Ca²⁺、PO₃⁴⁻ 转变为晶态的羟基磷灰石, 有效提升钛材的生物学性能^[10-13]。但目前关于微弧氧化层经不同水热条件处理后的膜层结构与其表面能的研究鲜见报

道。本实验采用微弧氧化-水热法在纯钛 TA2 表面制备了含有羟基磷灰石、金红石相和锐钛矿相 TiO₂ 的复合陶瓷膜层, 探讨不同水热合成时间对微弧氧化表面结构的影响。测量微弧氧化-水热复合膜层对不同检测液体的接触角并计算表面能, 研究与分析膜层表面粗糙度对其表面能的影响。

1 实验

实验材料选用 TA2 (GB/T3620.1-2007) 纯钛。将基材用线切割制成尺寸为 $\phi 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的试样, 经砂纸逐级打磨至无明显划痕为止, 然后经过 W3 和 W0.5 的金刚石研磨膏抛光至 R_a 值为 0.080 μm 。最后依次在丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗 15 min 后干燥备用。

用去离子水将分析纯级一水乙酸钙 (Ca(CH₃COO)₂·H₂O) 和二水磷酸二氢钠 (NaH₂PO₄·2H₂O) 配制成钙、磷的原子比为 2.5:1 的电解液。以纯钛 TA2 为正极, 不锈钢工作槽为负极, 采用成都普斯特的 MAO-I 型微弧氧化设备对纯钛 TA2 进行微弧氧化, 电流密度 25 A/dm², 频率 600 Hz, 占空比 15%, 氧化时间 5 min。

收稿日期: 2015-08-19

基金项目: 江苏省高校自然科学基金重大项目 (11KJA430004); 江苏省高校自然科学基金 (12KJD460002); 江苏大学研究生科研创新计划项目 (1291110038)

作者简介: 徐琳, 女, 1982 年生, 博士, 讲师, 江苏大学微纳米科学技术研究中心, 江苏 镇江 212013, 电话: 0511-88780173, E-mail: xulin1982@ujs.edu.cn

将微弧氧化试样在高压反应釜中进行水热处理, 水热处理介质为 pH 值 13~14 的强碱性氨水, 填充度 60%, 处理温度为 180℃, 处理时间分别为 6 h、24 h、2 d、3 d、5 d 和 7 d, 随釜冷却后取出试样, 用去离子水冲洗, 于空气中自然干燥。

采用 JEOL JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 表征膜层表面的微观结构, 并用 X 射线能谱仪分析其表面元素成分。采用 ContourGT 非接触式三维轮廓仪测定表面粗糙度, 各种试样随机取 8 个不同位置测量, 再将所得到的粗糙度取平均值。利用 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 扫描速度为 7°/min, 步宽 0.01°, Cu 靶, 管流 200 mA, 扫描角度 10°~80°。

通过 OCA30 视频光学接触角测量仪采用悬滴法测量模拟体液、蒸馏水和乙二醇在试样表面的静态接触角, 液体体积为 3 μL 左右。在每个试样上测 8 个点, 取其平均值作为接触角测量结果, 并通过 Owens^[14] 二液法计算试样的表面能。

2 结果与分析

2.1 膜层表面形貌及能谱分析

纯钛微弧氧化膜层 (MAO) 及微弧氧化-水热处理复合陶瓷层 (MAO-HS) 的 SEM 微观形貌见图 1。

微弧氧化法处理后, 膜层表面凹凸不平, 呈现众多火山口状大小不等的椭圆形微米级及亚微米级孔洞 (图 1a)。微弧氧化试样经水热处理 6 h 后膜层表面大部分区域呈现大面积的很薄的一层白色覆盖物质 (图 1b)。水热 24 h 后表面的白色覆盖物质增多增厚, 膜层表面开始出现非常细小凸起状的不规则的白色颗粒, 主要分布在孔洞的周围 (图 1c)。随着水热处理时间的增加, 颗粒有数目显著增多、体积明显增大的趋势。水热 2 d 后晶粒继续生长, 出现了部分针状及增大增粗至短柱状的晶粒 (图 1d)。水热 3 d 后膜层表面析出细密的结晶形核, 白色颗粒呈大小不等的短柱状, 主要分布在孔洞的周围并填充了部分微孔 (图 1e)。水

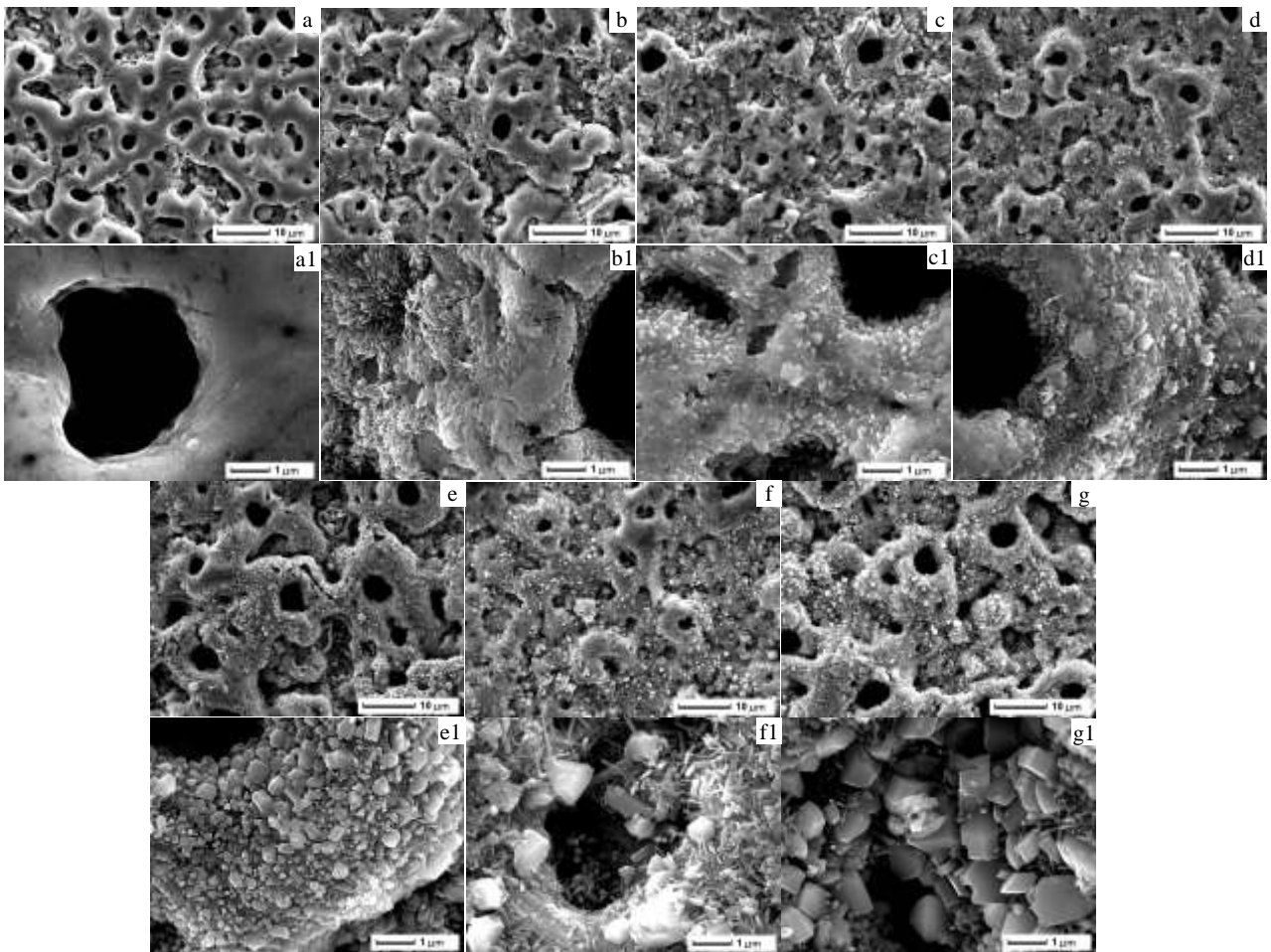


图 1 微弧氧化及不同水热处理时间膜层表面的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of MAO films at different hydrothermal points of time: (a, a1) 0 h, (b, b1) 6 h, (c, c1) 24 h, (d, d1) 2 d, (e, e1) 3 d, (f, f1) 5 d, and (g, g1) 7 d

热 5d 后膜层表面针状晶粒明显增多,部分柱状白色颗粒显著增大,孔洞内大量针状颗粒清晰可见,而孔洞外周的熔融凸起,局部区域仍未见明显的结晶形核的颗粒(图 1f)。水热 7d 后的 SEM 高倍像可观察到膜层表面密布大量光滑且较规则的条柱状及针状颗粒,填充了大小不等的微弧氧化孔洞,膜层表面已完全被呈针状和条柱状的白色晶粒覆盖(图 1g1)。

图 2 能谱分析表明,水热处理后的陶瓷层表面成分没有区别,基本组成元素均为 Ti、O、Ca、P,只是含量有所不同。180 °C 水热处理 6 h、24 h、2 d 时陶瓷层表面的 Ca、P 含量相对变化很小。随着水热时间的延长,在反应釜内高温高压条件下,越来越多的膜层内部 Ca、P 元素被激活向外部扩散,在膜层表面与高压反应釜中氨水提供的-OH 基团反应形核成晶粒,膜层表面的 Ca、P 元素含量也随之显著提高。

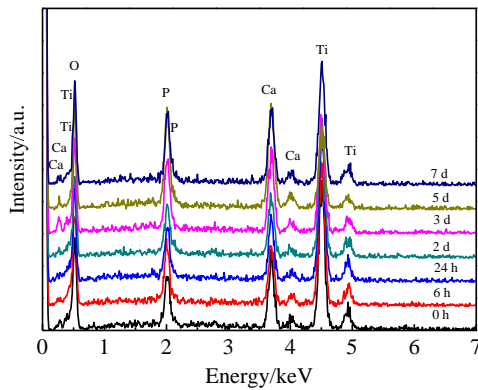


图 2 微弧氧化及不同水热处理时间膜层表面的 EDS 能谱
Fig.2 EDS spectra of MAO films at different hydrothermal points of time

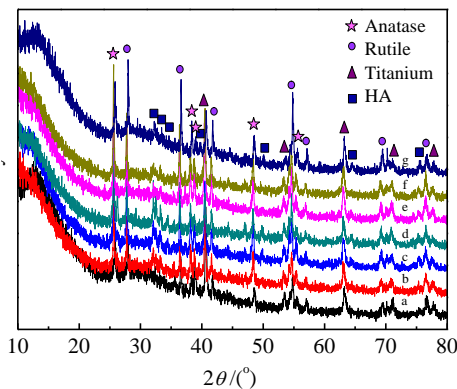


图 3 微弧氧化及不同水热处理时间膜层表面的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of MAO films at different hydrothermal points of time: (a) 0 h; (b) 6 h; (c) 24 h; (d) 2 d; (e) 3 d; (f) 5 d; (g) 7 d

2.2 膜层相组成

由图3中a图谱可知,MAO膜层出现了Ti、金红石相(Rutile)TiO₂、锐钛矿相(Anatase)TiO₂3种物相的衍射峰,其中Ti的衍射峰来自于TA2基材。未见明显的羟基磷灰石或其它含有Ca、P物相的衍射峰,而能谱分析显示微弧氧化膜层表面含有Ca、P元素,可知Ca、P元素是以非晶态的形式存在。由图3的(b)~(g)XRD谱可观察到,MAO-HS膜层中存在晶态的HA第4种物相的衍射峰,这是水热处理使得微弧氧化表面的非晶态Ca²⁺、PO₃⁴⁻与氨水中的-OH基团经一系列的反应后生成晶态的HA。水热6 h时,HA的特征峰相对较弱,伴随微弧氧化反应时间的增加,衍射峰强度有所增大。锐钛矿相TiO₂在高温时可转变为金红石相TiO₂^[15],金红石相的质量分数可按式^[16]计算:

$$W_R = 1 / (1 + 0.8 I_A / I_R) \tag{1}$$

式中I_R和I_A分别为金红石相TiO₂ (110)晶面和锐钛矿相TiO₂ (101)晶面X射线衍射峰强度。高压反应釜中高温水热处理使得锐钛矿相TiO₂在低于常规转变温度下向金红石相TiO₂转变,水热7 d后膜层的金红石相TiO₂质量分数为最高,达到60.20%。

2.3 膜层表面粗糙度

J. Brinkmann等^[17]研究表明,粗糙表面比光滑表面更有利于成骨细胞的粘附,增强骨整合。因此,实现MAO-HS膜层表面粗糙度的有效控制尤为重要。本实验通过改变水热时间获得多种粗糙表面,其三维轮廓仪检测结果见图4。MAO膜层表面呈现致密且分布比较均匀的众多尺寸不等的孔洞和孔洞外周的火山口状熔融凸起,最深孔洞与最高凸起间相差约13 μm。而水热处理后陶瓷层表面明显有别于前者,原来相对较光滑的表面出现了大量细小的颗粒状凸起,表面轮廓更加粗糙。

膜层粗糙度检测值见图5。MAO-HS膜层的粗糙度表现出先下降后上升的趋势,水热处理3 d后HA的结晶形核填充了部分微孔,表面R_a达到最小值1.43 μm,随着晶粒继续增多增大,膜层表面轮廓更加不平,粗糙度增大。

2.4 接触角测量与分析

蒸馏水、乙二醇和模拟体液与TA2基材及MAO-HS膜层的接触角测量值见表1。

由表1可知,TA2表面与水的接触角为77.3°;具有一定的亲水性,而MAO-HS膜层表面与水的接触角在116.0°~140.2°之间,接触角明显增加38.7°以上。

膜层表面结构影响其浸润性。图6和图7分别给出检测液体在TA2基材及水热处理5 d膜层表面接触角图像。TA2基材表面水滴呈半球状(见图6a),水热5 d膜层表面水滴几乎呈圆球状(见图7a),由Cassie模型^[18]知,

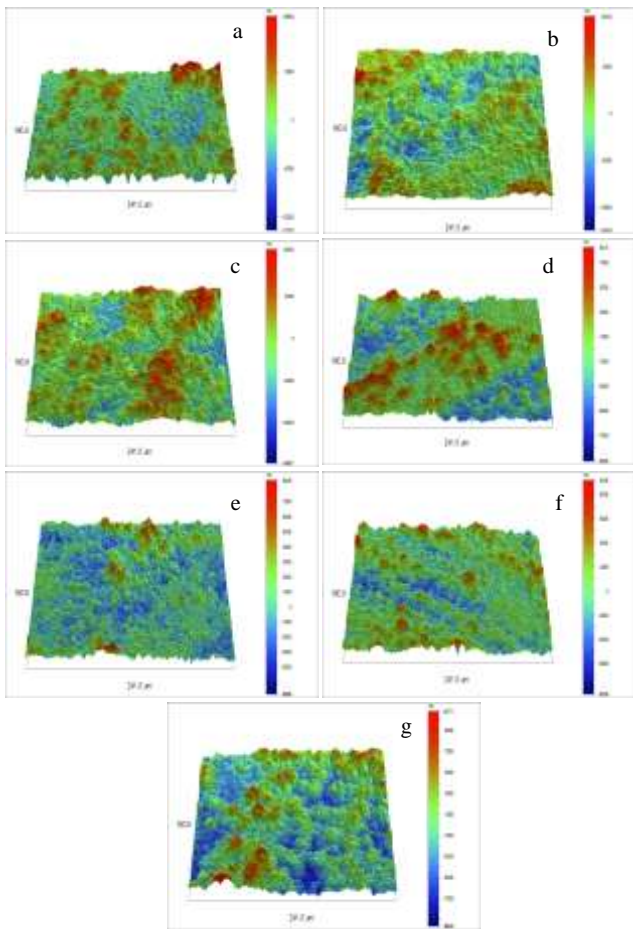


图 4 微弧氧化及不同水热处理时间膜层表面的三维图

Fig.4 Three-dimensional images of MAO films at different hydrothermal points of time: (a) 0 h, (b) 6 h, (c) 24 h, (d) 2 d, (e) 3 d, (f) 5 d, and (g) 7 d

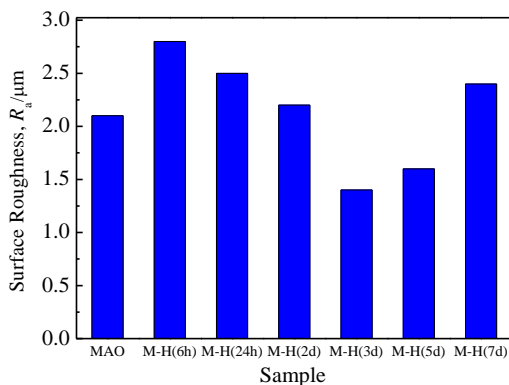


图 5 微弧氧化及不同水热处理时间膜层的表面粗糙度
Fig.5 Surface roughness of MAO films at different hydrothermal points of time

表 1 不同液体在试样表面的接触角

Table1 Contact angles of test liquids on samples (°)

Sample	Distilled water	Ethylene glycol	Simulated body fluid
TA2	77.3	60.2	75.1
MAO-HS (6 h)	132.8	57.6	124.3
MAO-HS (24 h)	135.0	54.7	131.6
MAO-HS (2 d)	121.3	34.4	91.5
MAO-HS (3 d)	116.0	26.4	70.7
MAO-HS (5 d)	140.2	29.4	136.5
MAO-HS (7 d)	132.4	32.0	112.1



图 6 不同液滴在TA2表面的接触形态

Fig.6 Images of droplets pinned on TA2: (a) distilled water; (b) ethylene glycol; (c) simulated body fluid



图 7 不同液滴在水热5 d膜层表面的接触形态

Fig.7 Images of droplets pinned on MAO-HS: (a) distilled water; (b) ethylene glycol; (c) simulated body fluid

具有超微结构形貌的表面上的液滴并不能填满表面的凹坑,液滴下会存在截留气体,表观上的液-固接触面其实由固体和气体组成。液滴在 TA2 基材及水热处理 5 d 试样表面形态的区别正是由于水热处理后,在分布有众多的火山口状孔洞和凸起的微弧氧化膜层表面结晶形核出大量光滑且较规则的条柱状及针状 HA 颗粒对其润湿性产生的显著影响。当与液滴接触时,液滴下截留的空气使接触表面由固-液界面和气-液界面共同构成,增大了接触面积, MAO-HS 膜层表面的超

微结构对润湿性起到了关键性的作用,使 MAO-HS 膜层表面具有较强的疏水性。

2.5 膜层表面能

图 8 给出了通过 Owens 二液法得到的 TA2 基材和 MAO-HS 膜层的表面能、色散力分量及极性力分量。图 8 表明,TA2 基材的表面能较小,其值为 27.5 mJ m^{-2} 。改性后 MAO-HS 膜层表面均具有更高的色散力分量及极性力分量,表面能显著增加,在 $150.7 \sim 282.9 \text{ mJ m}^{-2}$ 变化,且不同时间水热处理的差别较大,水热 5 d 时 MAO-HS 膜层表面能最大,与 TA2 基材相比,色散力分量从 11.8 mJ m^{-2} 大幅度提高至 219.1 mJ m^{-2} ,极性力分量从 15.7 mJ m^{-2} 增大到 63.8 mJ m^{-2} ,表面能显著增加至 282.9 mJ m^{-2} ,提高了 928.7%。表面能的改变主要是由于水热处理使得微弧氧化表面被激活渗出的 Ca^{2+} 、 PO_3^{4-} 与氨水中的 -OH 基团经水热反应生成晶态的 HA, MAO-HS 膜层的孔洞及膜层表面生成的大量条柱状及针状 HA 晶粒使其比表面积增大,晶体缺陷增多,膜层表面粗糙度增加,从而导致了表面能的提高。

2.6 膜层粗糙度对表面能的影响

Wenzel等^[19]研究发现,实际固体表面粗糙度影响着材料的疏水性,提出用粗糙度因子 r 来衡量粗糙程度:

$$\cos\theta' = r\cos\theta \quad (2)$$

式中, θ' 为粗糙表面的实际接触角, θ 为光滑表面的接触角。其模型如图9a所示,当液滴滴在固体表面时,填满了粗糙表面的凹坑结构,若光滑表面的接触角大于 90° 时,由于粗糙度因子 r 总是大于1,则 θ' 大于 θ ,表面粗糙度的增加将会使粗糙表面的接触角增加,表面能降低。

Cassie等^[18]认为,液滴滴在粗糙表面为复合接触角,其模型如图9b所示,液滴下粗糙表面的凹坑存在

图 9 粗糙表面上液滴的Wenzel和Cassie模型

Fig.9 Wenzel (a) and Cassie (b) models of droplets on rough surface

截留气体,粗糙表面由固体和气体复合而成^[20],因表面结构的多相导致表面能的差异:

$$\cos\theta' = f(r\cos\theta + 1) - 1 \quad (3)$$

式中, f 为表面上固体部分所占的面积分数。根据式(2)、(3)推算可知,表面粗糙度的增加将增强粗糙表面的疏水性,改变表面能。

比较试样的表面能与表面粗糙度的关系如图10所示。随着水热时间的增加,粗糙度呈现先下降后上升的趋势,表面能则先增加后降低。当水热处理时间较短时,MAO-HS 膜层表面的粗糙度与表面能存在着线性关系,但是当水热时间较长时,线性关系不显著。这主要是除了粗糙度之外,MAO-HS 膜层的表面能亦受到表面结构、表面化学组成等因素的影响。因此,通过调整水热时间改变MAO-HS 膜层表面结构是提高其表面能的有效手段。G. Zhao等^[21]指出,高表面能有助于成骨细胞的分化,碱性磷酸酶活性更高,改善了生物相容性。张玉梅等^[22]研究表明,MAO-HS膜层较高的表面能使细胞在其表面的早期附着百分率明显高于Ti与MAO。

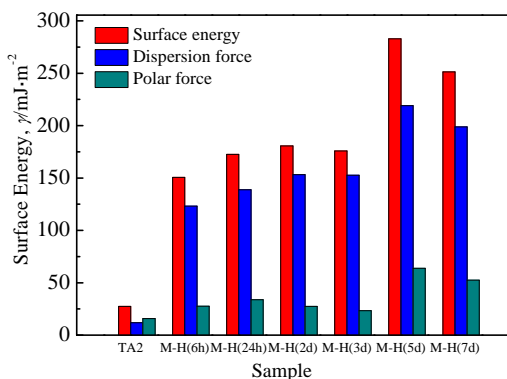


图 8 TA2及不同水热处理时间膜层的表面能

Fig.8 Surface energy of TA2 and MAO films at different hydrothermal points of time

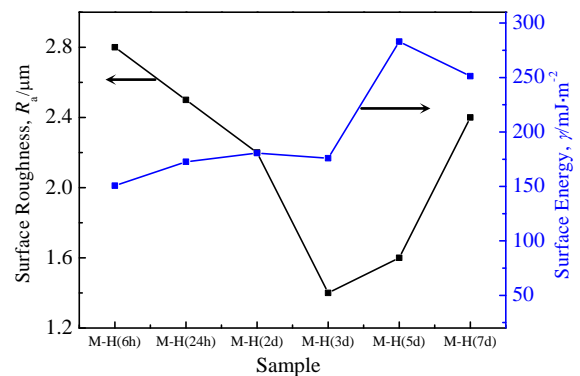
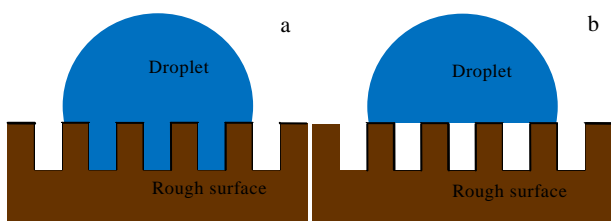


图 10 试样的表面能与表面粗糙度的关系比较

Fig.10 Relationship comparison between surface energy and surface roughness of samples

3 结 论

1) 采用微弧氧化-水热法在纯钛TA2表面可以制



备含有羟基磷灰石、金红石相和锐钛矿相TiO₂的复合陶瓷膜层, 水热处理后的陶瓷层表面基本组成元素均为Ti、O、Ca、P。

2) 随着水热时间的延长, 膜层表面晶粒数目增多, 体积增大, 表面粗糙度呈先下降后上升的趋势。水热处理7 d可在微弧氧化膜层表面结晶形核出大量光滑且较规则的条柱状及针状HA颗粒。

3) 与纯钛TA2基材相比, 不同水热处理时间的MAO-HS膜层表面与水的接触角增加了38.7°以上, 疏水性能增强; MAO-HS膜层表面能提高了4倍以上。水热处理使得膜层表面积增大、晶体缺陷增多。粗糙度的改变是导致MAO-HS膜层表面能提高的主要因素。

参考文献 References

- [1] Geetha M, Singh A K, Asokamani R *et al.* *Prog Mater Sci* [J], 2009, 54(3): 397
- [2] Niinomi M. *Sci Technol Adv Mater*[J], 2003, 4(5): 445
- [3] Zhu Kangping(朱康平), Zhu Jianwen(祝建雯), Qu Henglei(曲恒磊). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 2058
- [4] Zaffer D, Bertoldi C, Consolo U. *Biomaterials*[J], 2003, 24(6): 1093
- [5] Liu X Y, Chu P K, Ding C X. *Mater Sci Eng R*[J], 2004, 47: 49
- [6] Banerjee R, Collins P C, Genc A *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2003, 358: 343
- [7] Fu T, Wu X M, Wu F *et al.* *Trans Nonferrous Met Soc China* [J], 2012, 22(7): 1661
- [8] Zheng X, Huang M, Ding C. *Biomaterials*[J], 2000, 21(8): 841
- [9] Lee T M, Yang C Y, Chang E *et al.* *J Biomed Mater Res A* [J], 2004, 71(4): 652
- [10] Liu F, Song Y, Wang F P *et al.* *J Funct Mater*[J], 2006, 37(1): 127
- [11] Li Wei(李卫), Chen Liuzhu(陈柳珠). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(3): 542
- [12] Zhang Yong(张勇), Huang Ping(黄平), Xu Kewei(徐可为) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(12): 1007
- [13] Ma F C, Liu P, Chen Y *et al.* *Appl Mech Mater*[J], 2013, 320: 571
- [14] Owens D K, Wendt R C. *Appl Pol Sci*[J], 1969, 13(8): 1741
- [15] Fu Tao(付涛), Han Yong(憨勇), Huang Ping(黄平) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2002, 31(2): 115
- [16] Spurr R A, Myers H. *Anal Chem* [J], 1957, 29(5): 760
- [17] Brinkmann J, Hefti T, Schlottig F *et al.* *Biointerphases*[J], 2012, 7(1-4): 34
- [18] Cassie A B D, Baxter S. *Trans Faraday Soc*[J], 1944, 40: 546
- [19] Wenzel R N. *Ind Eng Chem*[J], 1936, 28(8): 988
- [20] Song Yu(宋昱), He Feng(何枫). *Chinese Quarterly of Mechanics* (力学季刊)[J], 2007, 28(4): 528
- [21] Zhao G, Schwartz Z, Wieland M *et al.* *J Biomed Mater Res A* [J], 2005, 74(1): 49
- [22] Zhang Yumei(张玉梅), Zhao Yimin(赵敏民), Huang Ping(黄平) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(5): 518

Structure and Surface Energy of Composite Ceramic Films on TA2 Titanium by Micro-arc Oxidation-Hydrothermal Synthesis

Xu Lin¹, Ding Jianning^{1,2}, Xu Xiaojing¹, Li Boquan¹, Niu Xiaoya¹

(1. Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(2. Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Micro-arc oxidation (MAO) and hydrothermal synthesis (HS) methods were used to prepare composite ceramic films containing hydroxyapatite (HA), rutile and anatase TiO₂ on the surface of TA2 titanium. The morphology, elemental composition, phase composition and roughness of the films were analyzed, and the effect of hydrothermal time on microstructure and surface energy of the ceramic films on the surface of TA2 titanium was explored. The results demonstrate that after the hydrothermal treatment, large amounts of regular columnar and needle-like HA particles form on the films, which are mainly consisted of such elements as Ti, O, Ca and P. With prolonging the hydrothermal time, the HA particles increase in number and volume, while the surface roughness of the film decreases at first and then increases. The contact angle of water on the films is between 116.0°~140.2°, larger than that of water on TA2 titanium, indicating that hydrophobicity of the film is enhanced. Compared with TA2 titanium, surface energy of the films is between 150.7~282.9 mJ m⁻², increasing more than four times, which is attributed to the change of its roughness.

Key words: titanium; micro-arc oxidation (MAO); hydrothermal synthesis (HS); surface energy; hydroxyapatite (HA)

Corresponding author: Ding Jianning, Ph. D., Professor, Center of Micro/Nano Science and Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, Tel: 0086-511-88780173, E-mail: dingjn@ujs.edu.cn