

电解液 Ca/P 比对微弧氧化钛合金涂层结构及性能的影响

徐义库¹, 罗宇晴¹, 蒋建丽¹, 陈永楠¹, 赵秦阳¹, 郝建民¹, 杨晓康², 罗斌莉²

(1. 长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064)

(2. 西安赛特思迈钛业有限公司, 陕西 西安 710201)

摘要: 采用微弧氧化技术在 Ti-13Nb-13Zr 合金表面制备 HA/TiO₂ 复合涂层。通过改变电解液中 Ca/P 比值, 研究不同 Ca/P 比对微弧氧化涂层的相组成及组织变化, 以及对耐磨性、耐蚀性与体外生物活性的影响。结果表明: 随着电解液 Ca/P 比增大, 涂层粗糙度及孔隙率增大。涂层相组成以锐钛矿及金红石为主, 金红石相含量随着电解液 Ca/P 比增大而增大。乙酸钙含量为 35 g/L 的电解液制备的 CA35 涂层厚度达 80.59 μm, 表面 Ca/P 比为 1.98, 表现出最好的耐磨耐蚀性能。与基体相比, CA35 涂层平均摩擦系数约为 0.19, 下降了 43%。采用 Pt 参比电极和质量分数 0.9% NaCl 测试溶液对涂层的耐蚀性进行检测。CA35 涂层的腐蚀电流密度为 4.94 μA/cm², 腐蚀电位为 -221.73 mV。CA35 涂层在 Kokubo 溶液中产生矿化产物的速度最快。研究发现适当提高电解液 Ca/P 比能有效促进 HA 的形成, 提高涂层的耐磨耐蚀性能, 过高的 Ca/P 比会导致涂层性能下降。此外, 对 Ca/P 比对涂层性能的影响机理进行了探讨。

关键词: HA/TiO₂ 复合涂层; 微弧氧化; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)02-0675-10

钛及钛合金近年来被广泛应用于牙科和骨科医用植入体, 其与传统医用不锈钢相比具有密度低、弹性模量低、化学性能稳定、耐蚀性好等优点。但钛及钛合金自身的耐磨性较差, 用作医用植入体时, 长期磨损产生的碎片会引起多种炎症反应, 在体液环境中发生腐蚀而向体内释放的离子也可能引起过敏和毒性反应^[1]。此外与骨组织的相对运动会造成钛表面氧化膜的损坏, 导致植入体发生腐蚀。钛合金表面不具备生物活性, 植入后与人体组织仅能产生机械结合, 不利于骨细胞的附着与生长^[2]。因此, 在不损害钛合金优越性能的前提下, 通常使用水热处理^[3]、电沉积^[4-5]、离子注入^[6]及溶胶-凝胶法^[7]等表面改性技术在钛合金表面制备具有良好耐磨耐蚀性及生物适应性的涂层。

微弧氧化是一种用于 Al、Mg、Ti 及其合金的表面强化工艺, 通过高压放电产生的局部高温高压和一系列电化学过程在金属表面形成以金属氧化物为主的陶瓷层。采用微弧氧化工艺制备的陶瓷层能提高金属表面耐磨性、耐蚀性^[8-9]。同时, 通过改变电解液成分, 还能赋予金属自身不具备的特殊性能, 如光催化^[10]、

绝缘^[11]、隔热^[12]、抗菌性^[13]、生物活性等。

Ti-13Nb-13Zr 合金作为一种近 β 型钛合金, 弹性模量接近人体骨骼, 不易产生应力屏蔽效应, 主要合金元素 Nb、Zr 均为生物适应性元素, 且不含 Al、V 等具有生物毒性的合金元素, 因此被认为是更好的医用植入体的选择^[14-16]。Wang 等人^[17]对比了在硅酸钠电解液中制备的 Ti-6Al-4V 和 Ti-35Nb-2Ta-3Zr 微弧氧化涂层, 发现含 Zr 和 Nb 合金元素的钛合金具有更好的成膜性能、耐腐蚀性及亲水性。Farrakhov 等人^[18]表明与纯钛相比, Ti-18Zr-15Nb 合金上的微弧氧化涂层具有更高的耐腐蚀性、孔隙率和粗糙度, 从而具有更好的生物相容性。Liu 等人^[19]在 Ti-35Nb-2Ta-3Zr 合金上制备的微弧氧化涂层比基体具有更好的细胞粘附、增殖和分化能力。Nb、Zr 合金元素能够提高钛合金微弧氧化涂层的耐磨性和生物活性^[17,20]。

羟基磷灰石(HA, Ca₁₀(PO₄)₂(OH)₆)是人体骨骼的最主要无机成分, 也是各种生物医学应用中使用最广泛的成分之一, 含有 HA 的医用植入体能够牢固地与人体骨组织相连^[21-22]。受 HA 自身力学性能的限制, 往往采用涂层技术在金属植入体表面覆盖一层 HA,

收稿日期: 2022-04-25

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(300102311401); 陕西省重点研发计划一般项目(2021GY-207); 长安大学创新创业培训计划(202110710089, S202110710317)

作者简介: 徐义库, 男, 1981 年生, 博士, 教授, 长安大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064, E-mail: xuyiku23@hotmail.com

以结合金属的优异机械性能和 HA 的良好生物活性。但纯 HA 涂层依旧存在疲劳强度低,膜基结合力差,致密度低等问题^[23]。针对含 Ca、P 的钛合金微弧氧化涂层已有较多的研究, Kim 等人^[24]在电解液中加入 HA 颗粒制备含 HA 的微弧氧化 TiO₂ 陶瓷涂层,与基体结合良好,有效提高了钛合金表面的生物活性。Zhang 等人^[25]通过微弧氧化制备 TiO₂/HA 复合涂层,研究涂层组织随微弧氧化时间的变化规律。随着氧化时间的延长,复合涂层中 Ca-P 相的含量增加,耐蚀性及生物相容性提高。通过微弧氧化技术原位合成的含 HA 涂层,与基体呈冶金结合,膜基结合力高,具有良好的耐磨性及耐腐蚀性,具备一定的生物活性,特有的微纳米尺度的多孔结构能更好地诱导骨细胞生长,有利于骨整合过程^[26-30]。

钛合金的表面形貌及化学成分是影响其作为医用植入体耐磨耐蚀性能的关键因素, Dziaduszevska 等人^[31]认为微弧氧化涂层性能的差异主要与微弧氧化工艺参数有关。目前,电压对 Ti-13Nb-13Zr 合金微弧氧化含钙磷涂层表面特性、早期生物活性和纳米机械性能的影响已有较多研究^[31-33]。而电解液成分对微弧氧化涂层的表面形貌、相组成及厚度具有显著影响。Ni 等人^[34]研究了不同电解质浓度对膜层孔隙率的关系,表明提高磷酸盐浓度能降低涂层孔隙率。Abbasi 等人^[35]通过改变电解液中乙酸钙和甘油磷酸钠的浓度,发现在含有 5 g/L β -甘油磷酸钠的电解液中合成的层状 HA 含量最高。通过调控电解液 Ca/P 比改变涂层的表面形貌和相组成能够进一步影响植入体表面的耐蚀耐磨性能和生物活性,本实验通过微弧氧化制备 HA/TiO₂ 复合涂层,聚焦于微弧氧化电解液 Ca/P 比对涂层表面的结构及耐磨耐蚀性能的影响,讨论 Ca 与 P 元素在涂层中的含量对涂层耐磨性、耐蚀性影响的机理。

1 实验

选用西北有色金属研究院 Ti-13Nb-13Zr 棒料,使用线切割机切割成 12 mm×12 mm×2 mm 规格,经 200# 至 1500# 砂纸逐级打磨,用无水乙醇清洗后风干备用。选用 β -甘油磷酸钙和乙酸钙配置磷酸盐体系电解液制备 HA/TiO₂ 复合涂层,改变电解液中乙酸钙的添加量以改变电解液 Ca/P 比。为表述方便,将乙酸钙浓度为 20、35、50 g/L 对应的试样命名为 CA20、CA35、CA50。采用硅酸盐电解液制备的微弧氧化膜层作为参考组,命名为 Si。采用长安大学自行研发的 MAO-150 微弧氧化电源,在电压 380 V、频率 500 Hz、占空比 15% 的条件下进行微弧氧化,工作时间为 15 min。

使用日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜对制备的涂层表面及截面进行表征和分析,并通过配有的能量色谱仪(EDS),对涂层表面及截面元素分布进行定性和定量分析。在同一条件的 2 个试样随机选取 5 个区域,采用 Image J 计算涂层表面孔隙率。

使用 Bruker D8-advanced X 射线衍射仪,分析涂层相组成。衍射条件为 Cu-K α 辐射,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描速率 0.3 °/min, 2 θ 的范围为 15°~85°。

采用销盘磨损试验机(MMQ-02G)在室温下测量涂层摩擦磨损性能。选用 6 mm GCr25 钢球,在摩擦半径 3 mm,试验力 2 N,转速 100 r/min 条件下,对每个试样进行 20 min 测试。在扫描电镜下对磨痕进行观察。

采用上海辰华电化学工作站,对膜层进行 Tafel 极化曲线测试。试样作工作电极,选取 Pt 电极作为对电极,选取饱和甘汞电极作为参比电极。考虑人体环境,使用质量分数 0.9% NaCl 测试溶液以体现生物的含盐量。暴露于腐蚀性溶液中的样品面积约为 1 cm²。在实验开始前,将试样放置于 0.9% NaCl 溶液中浸泡 120 min 然后进行测试。

将试样放入锥型离心管中,注入 5 mL Kokubo 溶液(其与人体血浆中的离子浓度对比如表 1)进行时长为 48、72 及 168 h 浸泡,将离心管放入恒温水浴锅中模拟体内温度 36.7 °C,每 48 h 更换一次溶液。浸泡结束将试样取出用去离子水冲洗干净,风干后在电子显微镜下观察表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

在 Ca/P 电解液体系下制备的微弧氧化涂层如图 1a~1c 所示。涂层表面呈现大小不一的多孔蜂窝状结构。微孔分布较为均匀,可见少量球状颗粒分布在孔洞周围。

表 1 Kokubo 溶液与人体血浆中的离子浓度对比

Table 1 Ion concentrations of Kokubo solution and human blood plasma (mmol/L)^[36]

Ion	Kokubo solution	Blood plasma
Na ⁺	142.0	142.0
K ⁺	5.0	5.0
Mg ²⁺	1.5	1.5
Ca ²⁺	2.5	2.5
Cl ⁻	148.8	103.0
HCO ₃ ⁻	4.2	27.0
HPO ₄ ²⁻	1.0	1.0
SO ₄ ²⁻	0.5	0.5

随着乙酸钙含量的增加, 涂层孔径有所增加。使用 Image J 软件分析不同乙酸钙含量下制备的微弧氧化涂层的表面孔隙率变化, 结果如图 2 所示。CA20、CA35 及 CA50 的平均孔隙率分别为 10.21%、12.86% 和 13.99%。随着乙酸钙含量的增加, 涂层表面平均孔数量减少, 孔隙率增大, 平均孔径增大, 纳米级微孔数

量减少。这是由于电解液中乙酸钙含量增加, 电解液电导率上升, 放电能量增大, 微弧氧化过程中涂层被多次击穿, 产生的气体通过放电通道向电解液中释放, 进而扩大了孔洞。硅酸盐体系电解液制备的 Si 涂层表面呈火山状结构, 有一定数量的半闭合孔。表面存在硅灰石颗粒, 部分形成聚集状态。

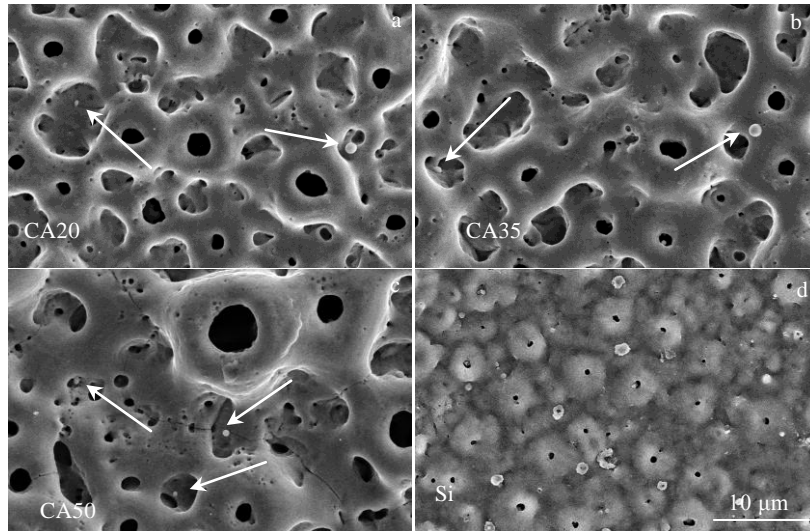


图 1 不同电解液制备的涂层微观形貌

Fig.1 Morphologies of coatings prepared by different electrolytes: (a) CA20, (b) CA35, (c) CA50, and (d) Si

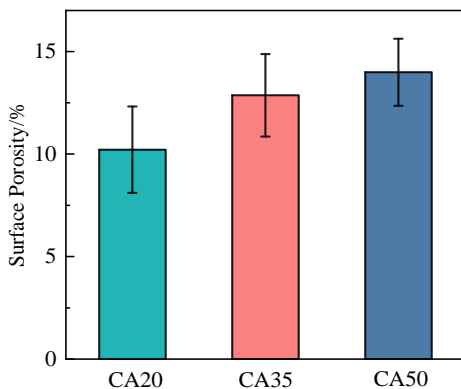


图 2 不同电解液制备的涂层表面孔隙率

Fig.2 Surface porosity of the coatings prepared by different electrolytes

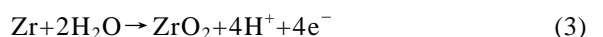
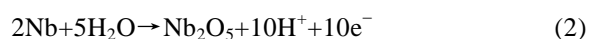
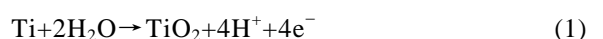
2.2 元素分布及物相分析

图 3 为不同电解液中制备的涂层 EDS 面扫描结果。涂层中包含了所有合金及电解液含有的元素。由 Ca、P 元素的分布能够分辨出明显的孔洞结构。根据图 3a~3c 可以看出, 随着电解液中 Ca/P 比增大, 涂层表面 Ca/P 比分别为 1.03、1.98 和 2.68, 即 CA35 涂层

表面的 Ca/P 比最接近人体骨骼的 Ca/P 比值 1.67, 具有更好的骨结合性能和生物活性^[32]。通过图 4 可以发现 CA35 涂层厚度达 80.59 μm 且 Ca 和 P 元素的分布在涂层厚度方向上存在差异。涂层的疏松层有较多的 Ca 元素。P 元素更多集中在靠近基体的致密层中。Ca、P 元素在涂层深度上分布不均匀可能是 Ca 与 P 元素在微弧氧化过程中的竞争不同导致的。在相同的外加电场条件下, P 元素在放电通道中向 Ti 基体迁移的速度更快, 因此更多地沉积在涂层的致密层。

图 5 为不同电解液中制备的涂层 XRD 图谱。所有涂层中 Ti 元素主要以金红石型 TiO₂ 和锐钛矿型 TiO₂ 2 种形态组成, 两者的峰值强度随乙酸钙添加量的增加而变化。这是由于电解液中的电解质浓度增加, 溶液电阻值下降, 进而使得微弧氧化过程中放电加剧, 高电流密度导致放电通道周围更高的局部高温, 同时引起阳极附近溶液温度上升, 导致了锐钛矿向金红石等高温下更稳定的 TiO₂ 相转变。Nb 主要以 Nb₂O₅ 的形式存在, Zr 主要以 ZrO₂ 的形式存在^[33]。

微弧氧化过程中主要发生如下的反应^[37]:



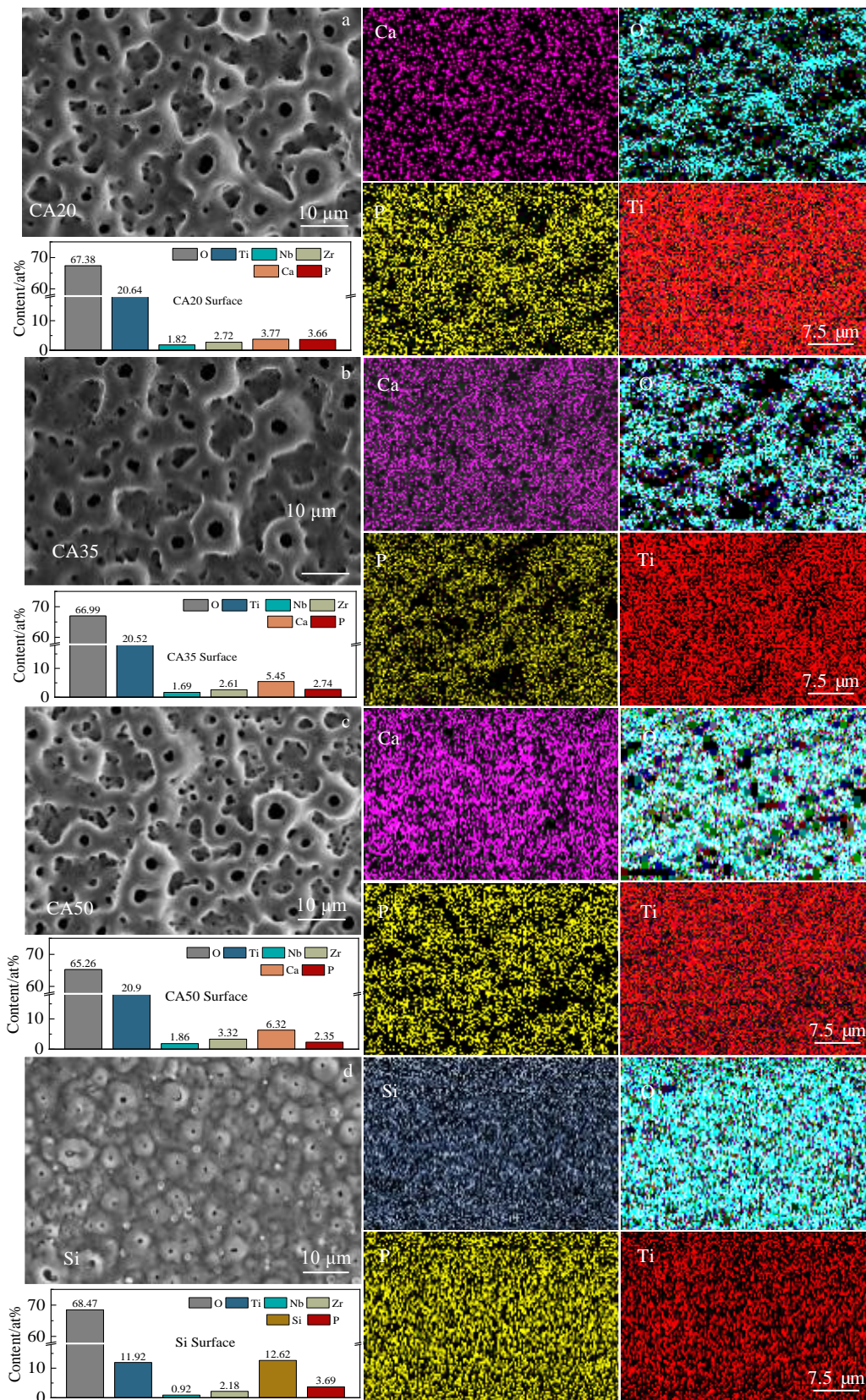


图 3 不同电解液下制备的涂层表面 EDS 元素面扫描

Fig.3 EDS element mappings of coating surface prepared by different electrolytes: (a) CA20, (b) CA35, (c) CA50, and (d) Si

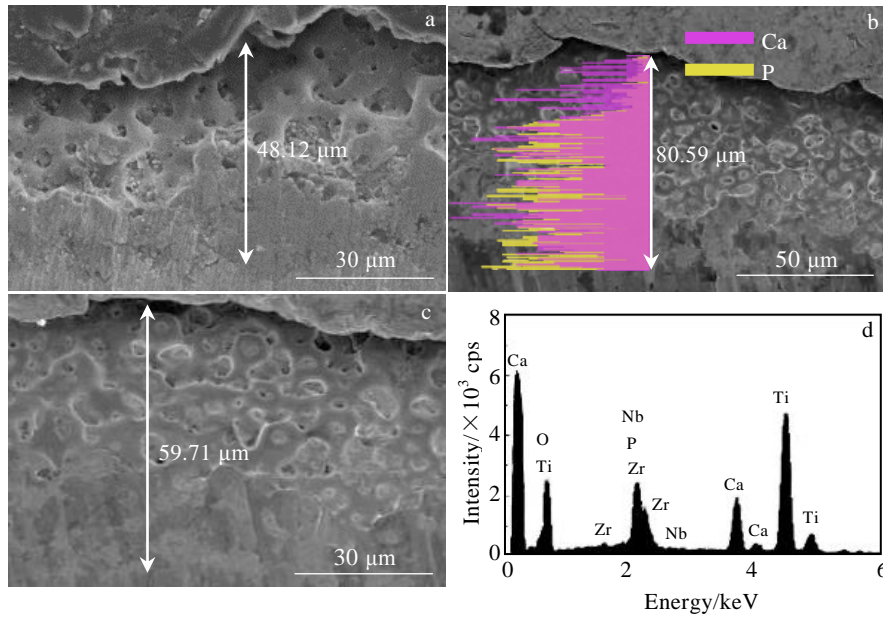


图 4 不同电解质下涂层截面形貌及 CA35 涂层 EDS 线扫描和能谱

Fig.4 SEM morphologies of coating cross-sections by different electrolytes (a-c) and EDS line scanning (b) and energy spectrum (d) of CA35 coating: (a) CA20, (b) CA 35, and (c) CA50

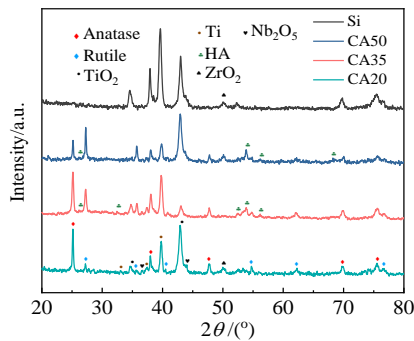


图 5 不同电解质制备的涂层 XRD 图谱

Fig 5 XRD patterns of coatings prepared by different electrolytes

CA20 未检测到羟基磷灰石衍射峰, CA35 与 CA50 均可见较为明显的羟基磷灰石衍射峰, 且峰形较宽, 这是由于形成的羟基磷灰石更多以非晶态形式存在。可以发现, 随着电解液中 Ca/P 比值增大, 涂层中 HA 含量上升, 说明提高电解液 Ca/P 比值能够促进 HA 的合成。微弧氧化过程中, 火花放电产生的热能导致放电通道周围的涂层发生熔融, 随着火花的转移, 熔融区域随即被电解液快速冷却, 因此形成非晶态的羟基磷灰石^[38]。一定量非晶形态 HA 能提高涂层在人体环境中的耐腐蚀性, 晶态与非晶态 HA 混合的涂层具有更好的初始骨固定性能^[39-40]。

2.3 耐磨性

图 6 为对不同涂层的摩擦磨损实验结果。随着乙

酸钙含量的增加, 摩擦系数呈先减小后增大的趋势。与含 Ca、P 涂层相比, 基体和 Si 的摩擦系数波动较大, 表明在实验过程中发生了强烈的磨损。Si 涂层具有较大的表面粗糙度, 摩擦系数在较短的时间跃升至 0.8 以上。CA35 有最小摩擦系数, 约为 0.19, 与基体相比下降了 43%。CA20 在试验时间为 100 s 后出现第 1 次较大的摩擦因数波动, 是由于涂层的疏松层被破坏, 产生大量磨屑。600 s 后出现第 2 次摩擦因数的波动, 说明微弧氧化涂层表面已被完全破坏, 暴露出基体。图 7 为 CA35 涂层的摩擦痕迹, 其中图 7b 为图 7a 中白色框线的局部放大图。CA35 疏松层未被破坏, 仅部分较为凸起的孔洞结构在载荷的作用下被钢球挤压, 形成极少量磨屑和裂纹。因此在实验过程中摩擦系数波动极小, 仅平缓上升了 0.05。CA50 摩擦系数高于 CA35, 但同样涂层并未发生完全破坏。这一方面是由于较高的 Ca 含量会导致微弧氧化涂层的表面粗糙度增加^[34]。另一方面, CA50 涂层起伏落差更大, 凸起的孔洞结构承受了相对更大的剪切应力。此外, 金红石相 TiO₂ 作为一种硬质相, 其含量增加也会提高涂层的硬度和耐磨性。

2.4 耐蚀性

不同电解液制备的涂层 Tafel 曲线如图 8 所示。以 Ti-13Nb-13Zr 基体及 Si 样品作为对照。基体的 E_{corr} 为 -415.22 mV, 如表 2 所示, 不同的微弧氧化涂层使 E_{corr} 发生了不同程度的正移, 发生腐蚀的热力学趋势

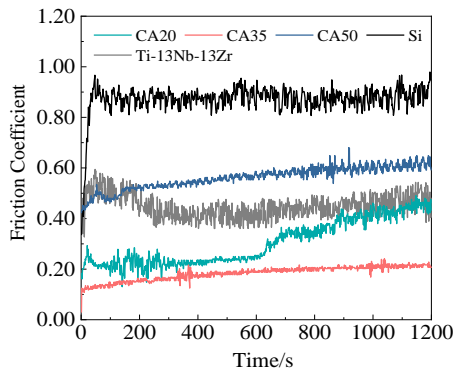


图 6 不同电解液制备的涂层摩擦系数

Fig.6 Friction coefficient of coatings prepared by different electrolytes

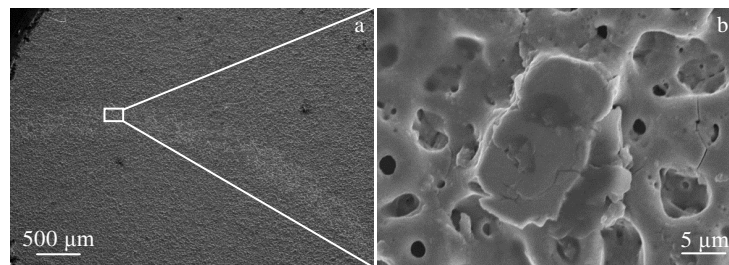


图 7 CA35 涂层的摩擦形貌

Fig.7 Friction marks of CA35 coating

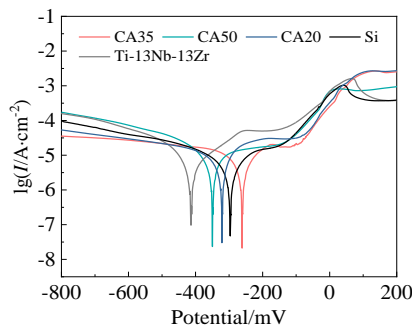


图 8 不同电解液制备的涂层极化曲线

Fig.8 Polarization curves of coatings prepared by different electrolytes

表 2 不同试样的 I_{corr} 和 E_{corr} 值

Table 2 I_{corr} and E_{corr} values of different samples

Sample	$I_{corr}/\mu A cm^{-2}$	E_{corr}/mV
CA20	5.35	-324.80
CA35	4.94	-221.73
CA50	5.37	-356.29
Si	5.16	-323.33
Ti-13Nb-13Zr	5.40	-415.22

降低。CA35 的 E_{corr} 最正(-221.73 mV), I_{corr} 最小 (4.94 $\mu A/cm^2$), 表现出优于 Si 涂层的最好的耐腐蚀性能。微弧氧化涂层的厚度、化学成分、相组成及孔隙率、表面缺陷等均会对耐蚀性产生影响。与锐钛矿相相比, 金红石相的 TiO_2 具有更好的耐腐蚀性能。同时, 随着涂层中 HA 含量的提高, 在孔洞周围分布的 HA 颗粒对腐蚀介质具有隔离和阻碍的作用。此外, 涂层中的 Ca、P 元素增加会影响腐蚀过程中腐蚀产物和沉积物的含量, 而沉积物的堆积能够阻碍 Cl^- 的进一步扩散, 进而提高了涂层的耐腐蚀性。CA50 涂层的孔径较大, 涂层致密度低, 且涂层存在较多微裂纹, 使得 Cl^- 等腐蚀介质更容易达到基体, 导致其耐腐蚀性能下降。

2.5 涂层的体外生物活性分析

Ca/P 涂层在 Kokubo 溶液中浸泡后形成的二次 HA

如图 9 所示。Kokubo 溶液中游离的 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 K^+ 等离子在涂层表面上聚集和结合形成磷灰石核, 然后通过消耗 Kokubo 溶液中的 Ca、P 快速生长。Kokubo 溶液中含有有利于磷灰石形成的离子过饱和溶液, 常温下仅当某些官能团诱导磷灰石在其表面异质成核时, 磷灰石才会在其表面沉淀。因此, 能够在 Kokubo 溶液中形成沉积物是检验植入体骨结合生物活性的有效手段^[36]。二次 HA 的形成首先从 Ca^{2+} 及 PO_4^{3-} 吸附开始, 在涂层表面形成微小团簇。随后涂层表面的钙磷离子发生聚集形成纳米半球形晶核, 磷灰石核的数量和大小随着涂层表面 Ca、P 含量的提高而增加。随着浸泡时间的增加, 涂层发生局部溶解, 二次形成的羟基磷灰石颗粒逐渐增大, 并逐渐由块状转为球状。浸泡 48 h, 涂层表面均出现微纳结构团簇, CA35 表面可见细小块状沉积物。浸泡 72 h, 涂层表面出现明显的胶状矿化产物, 表面均出现块状沉积物。浸泡 168 h 后, CA35 表面出现较大类球形 HA 颗粒, CA50 表面未出现较大的沉积物颗粒。

2.6 讨论

图 10 为 Ca/P 电解质中 HA/ TiO_2 复合涂层中 HA 的形成示意图。当电压上升到火花放电阶段时, 基体

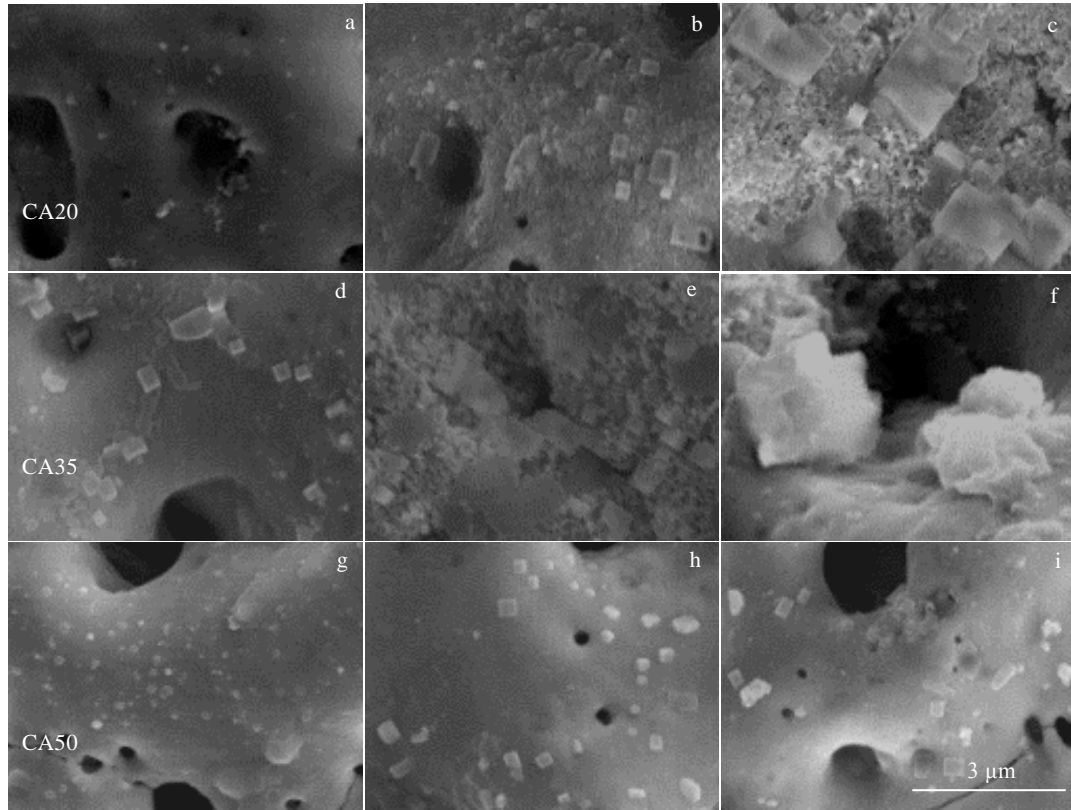


图 9 CA20, CA35, CA50 浸泡 48、72、196 h 后表面形貌

Fig.9 Surface morphologies of CA20 (a-c), CA35 (d-f), CA50 (g-i) after soaking for different time: (a, d, g) 48 h, (b, e, h) 72 h, (c, f, i) 196 h

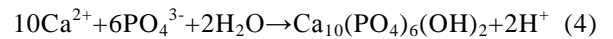
与涂层之间会形成大量的放电通道。随后, 电压继续升高, 产生二次放电, 一次放电形成热影响区处积累大量熔融氧化物。随着火花的熄灭, 这些高温熔融的氧化物与低温电解液接触后迅速凝固, 从而产生热应力, 进而使涂层出现微裂纹。放电通道中气体的释放和氧化物的快速凝固使得热能向涂层表面转移, 导致涂层表面的部分熔化, 形成熔池, 最终形成微孔。微弧氧化过程对涂层和电解质施加高电场, Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 进入熔池参与化学反应, 最终在微孔边缘区域形成 HA。

HA 生长的成核过程短且不均匀。 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 OH^- 等基团进入涂层后, 通过扩散进入放电通道并发生化学反应生成 HA 晶核。随后在放电通道附近形成的 Ca-P 基团逐渐演化为 HA 基团, 如图 10a~10c。

当外加电压一定时, 电解液浓度增大, 电导率上升使得阳极分压增大, 进而导致阳极产热增加。阳极积累的热能促进了 Ca-P 基团的形成和结晶, 导致 HA 晶体数增加。即电解质浓度的增加可以增加 HA 的形

成速率。

此外, 微弧氧化过程产生大量的热能导致电解液温度上升, 促进阳极周围电解液中 β -甘油磷酸钙水解和 $(\text{CH}_3\text{COO})^-$ 的分解, 产生更多的 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 。当阳极周围电解液离子浓度达到一定程度时, 较高的溶液温度将使得 PO_4^{3-} 与 Ca^{2+} 发生如下反应形成 HA^[41],



这部分直接在电解液中产生的 HA 颗粒, 一部分会在微弧氧化反应过程中进入涂层表面的熔池, 另一部分则会粘附在涂层表面(图 10 d 红色区域)。

随着 Ca/P 比的提高, 高浓度的 Ca^{2+} 能更多地穿过涂层, 使得涂层厚度、粗糙度及孔隙率增加, 促进 HA 的形核生长, 提高了涂层的耐蚀性和生物活性。Ca/P 比的提高也使得 HA/TiO₂ 复合涂层的物相组成发生变化。涂层中金红石相增加, 锐钛矿相减少, HA 增加, 提高了涂层的耐蚀耐磨性能, 使涂层具有良好的生物相容性和表面生物活性。但过高的 Ca/P 比制备的涂层具有较大裂纹, 摩擦系数较高, 对涂层的耐磨耐蚀性能存在不利影响。

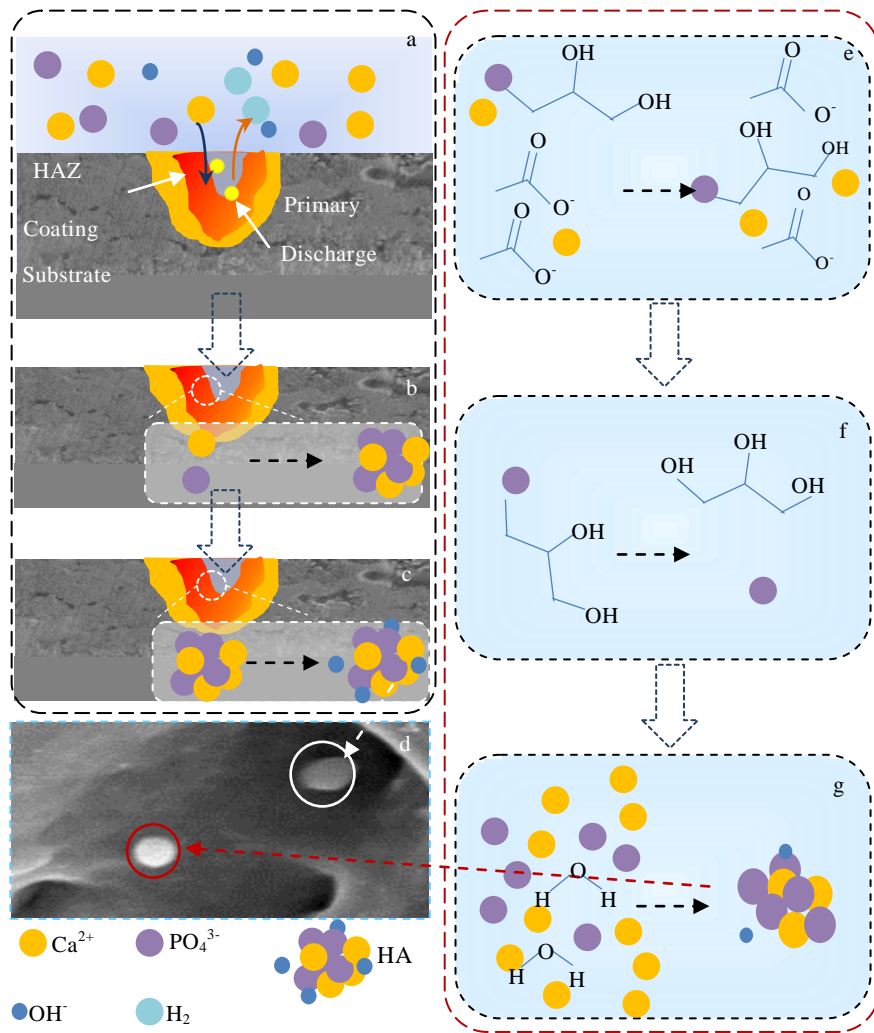


图 10 HA/TiO₂ 复合涂层的形成机理

Fig.10 Formation mechanism of HA/TiO₂ composite coating: (a) absorption of the negatively charged PO₄³⁻ ions by Ca²⁺ ions, (b) PO₄³⁻ and Ca²⁺ form a calcium phosphate structure, (c) calcium phosphate and OH⁻ form HA on the coating, (d) globular HA particles on the surface of the coating, (e) Ca(CH₃COO)₂ and C₃H₇CaO₆P decompose in solution, (f) further hydrolysis of C₃H₇CaO₆P, and (g) PO₄³⁻ reacts with Ca²⁺ to form HA

3 结 论

1) 采用微弧氧化成功在 Ti-13Nb-13Zr 表面制备 HA/TiO₂ 复合涂层。随着电解液 Ca/P 比的提高, 平均孔径及孔隙率增大, 纳米级微孔数量下降。

2) 涂层的相组成由基体和电解质共同决定。TiO₂ 在涂层中的主要存在形式为金红石及锐钛矿。Nb、Zr 分别以 Nb₂O₅ 和 ZrO₂ 形式存在。随着 Ca/P 比值增大, 涂层中的锐钛矿相减少, 金红石相增加, HA 含量提高, 提高电解液中 Ca/P 比值能促进微弧氧化过程中 HA 形成。

3) 制备的 HA/TiO₂ 复合涂层具有典型的三层结构。由于在微弧氧化过程竞争趋势及扩散能力的差异, Ca 与 P 呈现出不同的聚集趋势。Ca 在疏松层中富集, P 在致密层中富集。CA35 表面 Ca/P 比为 1.98, 最为接近 1.67 人体骨骼 Ca/P 比。

4) 制备的 HA/TiO₂ 复合涂层具有良好的耐磨耐蚀性能。与基体及对照涂层相比, CA35 的平均摩擦系数为 0.19, 表现出最佳耐磨性能。其疏松层未被完全破坏, 仅出现少量磨屑, 摩擦形貌为磨粒磨损。与基体相比, HA/TiO₂ 复合涂层的腐蚀电位提高, 腐蚀电流密度降低, 表现出更好的耐腐蚀性

能。涂层 Ca、P 含量的增加及 HA 的均匀分布提高了涂层的耐腐蚀性能。CA35 具有最好的耐腐蚀性能。过大的孔径及更多的微裂纹导致 CA50 的耐腐蚀性能下降。

参考文献 References

- [1] Geetha M, Singh A K, Asokamani R *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2009, 54(3): 397
- [2] Niinomi Mitsuo. *Journal of Artificial Organs*[J], 2008, 11(3): 105
- [3] Sun Jiayue(孙佳月), Cai Shu(蔡舒), Wei Jieling(韦洁玲) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2020, 48(6): 810
- [4] Karimi Esmaeil, Khalil-Allafi Jafar, Khalili Vida. *Materials Science and Engineering C*[J], 2016, 58: 882
- [5] Asri R I M, Harun W S W, Hassan M A *et al.* *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2016, 57: 95
- [6] Meisner L L, Lotkov A I, Matveeva V A *et al.* *Advances in Materials Science and Engineering*[J], 2012(S): 706 094
- [7] Sidane D, Rammal H, Beljebbar A *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2017, 72: 650
- [8] Li Xiaojing, Zhang Min, Wen Shuai *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 394: 125 853
- [9] Dehghanhadikolaie Amir, Ibrahim Hamdy, Amerinatanzi Amirhesam *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2019, 54(9): 7333
- [10] Naji Chabuk Q K, Salman Al-Murshdy J M, Dawood N M. *Journal of Physics: Conference Series*[J], 2021, 1973(1): 012 114
- [11] He Shixiong, Ma Yanlong, Ye Hong *et al.* *Corrosion Science*[J], 2017, 122: 108
- [12] Yang Wei, Wu Shangkun, Xu Dapeng *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(10): 17 112
- [13] Liang Pengchen(梁鹏晨), Li Luyi(李路易), Chang Qing(常庆) *et al.* *Chinese Journal of Medical Physics(中国医学物理学杂志)*[J], 2019, 36(11): 1335
- [14] Abdel-Hady Gepreel Mohamed, Niinomi Mitsuo. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2013, 20: 407
- [15] Sidhu Sarabjeet Singh, Singh Harpreet, Gepreel Mohamed Abdel-Hady. *Materials Science and Engineering C*[J], 2021, 121: 111 661
- [16] Donato Tatiani A G, de Almeida Luciano H, Nogueira Renata A *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2009, 29(4): 1365
- [17] Wang Chaohu, Ma Fengcang, Liu Ping *et al.* *Vacuum*[J], 2018, 157: 229
- [18] Farrakhov R, Melnichuk O, Parfenov E *et al.* *Coatings*[J], 2021, 11(4): 401
- [19] Liu Wei, Cheng Mengqi, Wahafu Tuerhongjiang *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2015, 26(7): 203
- [20] Durdu Salih, Aktug Salim Levent, Aktas Sitki *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 331: 107
- [21] Yazdani Javad, Ahmadian Elham, Sharifi Simin *et al.* *Biomedicine & Pharmacotherapy*[J], 2018, 105: 553
- [22] Qin Jie(秦杰), Zhao Bo(赵波), Wang Dong(王栋) *et al.* *Chinese Journal of Tissue Engineering Research(中国组织工程研究)*[J], 2016, 20(38): 5642
- [23] Fu Qingyun(符青云), Li Wei(李卫), Yu Sen(余森) *et al.* *Rare Metal Materials And Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2021, 50(7): 2630
- [24] Kim D Y, Kim M, Kim H E *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2009, 5(6): 2196
- [25] Zhang Xinxin, Wu Yule, Lv You *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 386: 125 483
- [26] Lugovskoy Alex, Lugovskoy Svetlana. *Materials Science and Engineering C*[J], 2014, 43: 527
- [27] Ahounbar Elham, Mousavi Khoei Seyed Mohammad, Omidvar Hamid. *Ceramics International*[J], 2019, 45(3): 3118
- [28] Pan Xumeng, Li Yada, Abdullah Adil O *et al.* *Royal Society Open Science*[J], 2019, 6(4): 182 031
- [29] Wang Yanling(王艳玲), Ding Hong(丁虹), He Wei(何巍) *et al.* *Journal of Oral Science Research(口腔医学研究)*[J], 2019, 35(11): 1070
- [30] Ju Hao(鞠昊), Song Yulai(宋雨来), Li Zhimin(李志民) *et al.* *Chinese Journal of Practical Stomatology(中国实用口腔科杂志)*[J], 2018, 11(6): 358
- [31] Dziaduszezwska Magda, Shimabukuro Masaya, Seramak Tomasz *et al.* *Coatings*[J], 2020, 10(8): 745
- [32] Sowa Maciej, Piotrowska Magdalena, Widziołek Magdalena *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2015, 49: 159
- [33] Urbańczyk Ewelina, Krzakała Agnieszka, Kazek-Kęsik Alicja *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 291: 79
- [34] Ni Jiahua, Shi Yulong, Yan Fengying *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2008, 43(1): 45
- [35] Abbasi S, Golestani-Fard F, Mirhosseini S M M *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2013, 33(5): 2555
- [36] Kokubo Tadashi, Takadama Hiroaki. *Biomaterials*[J], 2006,

- 27(15): 2907
- [37] Cengiz Sezgin, Azakli Yunus, Tarakci Mehmet *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2017, 77: 374
- [38] Yang C Y, Wang B C, Chang E *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 1995, 6(5): 258
- [39] Hu Chao, Ashok Deepu, Nisbet David R *et al.* *Biomaterials*[J], 2019, 219: 119 366
- [40] Marques Isabella da Silva Vieira, da Cruz Nilson Cristino, Landers Richard *et al.* *Biointerphases*[J], 2015, 10(4): 041 002
- [41] Han Yong, Sun Jifeng, Huang Xin. *Electrochemistry Communications*[J], 2008, 10(4): 510

Influence of Electrolyte Ca/P Ratio on Microstructure and Properties of Micro-arc Oxidation Titanium Alloy Coatings

Xu Yiku¹, Luo Yuqing¹, Jiang Jianli¹, Chen Yongnan¹, Zhao Qinyang¹, Hao Jianmin¹, Yang Xiaokang², Luo Binli²
(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)
(2. Xi'an Saite Simai Titanium Industry Co., Ltd, Xi'an 710201, China)

Abstract: HA/TiO₂ composite coatings were prepared on Ti-13Nb-13Zr alloy by micro-arc oxidation. By changing the ratio of Ca/P in the electrolyte, the phase composition and microstructure changes, as well as the effects of different Ca/P ratios on the wear resistance, corrosion resistance and in vitro biological activity of micro-arc oxidation coating were studied. The results show that the coating roughness and porosity increase with the increase of electrolyte Ca/P ratio. The coating phase is mainly composed of anatase and rutile, and the rutile phase content increases with the increase of Ca/P ratio of electrolyte. The coating thickness of CA35 prepared with 35 g/L calcium acetate electrolyte is 80.59 μm and the surface Ca/P ratio is 1.98, showing the best wear and corrosion resistance. Compared with the substrate, the average friction coefficient of CA35 coating is about 0.19, which decreases by 43%. The corrosion resistance of the coating was tested by Pt reference electrode and 0.9wt% NaCl test solution. The corrosion current density of CA35 coating is 4.94 μA/cm², and the corrosion potential is -221.73 mV. The CA35 coating produces the fastest mineralized products in Kokubo solution. It is proved that increasing the Ca/P ratio of electrolyte can effectively promote the formation of HA and improve the wear resistance. In addition, the influence mechanism of Ca/P ratio on coating properties was discussed.

Key words: HA/TiO₂ composite coating; micro-arc oxidation; wear resistance; corrosion resistance

Corresponding author: Xu Yiku, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, P. R. China, E-mail: xuyiku23@hotmail.com