

# 钛合金表面电泳沉积法制备 YSZ/ HAp 纳米复合涂层\*

王周成<sup>1</sup>, 唐毅<sup>1</sup>, 黄龙门<sup>1</sup>, 倪永金<sup>1</sup>, 林昌健<sup>2</sup>

(1. 厦门大学 化学化工学院材料科学与工程系, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用电泳沉积法在钛合金基体上制备了 YSZ/ HAp 纳米复合涂层, 用场发射扫描电镜、X 射线衍射和能量散射谱对复合涂层 HAp 外层的表面形貌和晶相、复合涂层的断面形貌及元素组成分布进行分析研究, 通过粘结-拉伸实验测定了涂层与基体的结合强度。结果表明 YSZ/ HAp 纳米复合涂层与钛合金基体的结合强度明显高于 HAp 单一涂层与钛合金基体的结合强度, 说明 YSZ/ HAp 的复合缓和了 HAp 涂层与钛合金基体之间的热膨胀系数失配现象, 改善了涂层与基体之间的结合。

**关键词:** 电泳沉积; 纳米复合涂层; 钛合金; 羟基磷灰石; 二氧化锆

中图分类号: TQ174. 6

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2006)06-0944-04

## 1 引言

羟基磷灰石 (hydroxyapatite, 简称 HAp) 的分子式为  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , 是人体和动物的骨骼及牙齿的主要无机成分, 人工合成的羟基磷灰石具有良好的生物相容性和生物活性, 并能和周围的骨组织形成活性结合<sup>[1]</sup>; 但纯 HAp 为脆性材料, 限制了它在人体负载部位的使用。为了改善 HAp 材料的机械性能, 采用有效方法在钛及钛合金等医用金属表面涂覆 HAp 涂层, 综合利用金属材料良好的力学性能和 HAp 材料的生物活性。已报道有多种制备 HAp 涂层的方法, 如等离子喷涂法<sup>[2]</sup>、离子束沉积法<sup>[3]</sup>、激光熔覆法<sup>[4]</sup>、爆炸喷涂法<sup>[5]</sup>、电化学法<sup>[6]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[7]</sup>、仿生溶液生长法<sup>[8]</sup>等。按照工艺条件, 这些方法主要可分为条件苛刻和条件温和两类。前者由于工艺中涉及到高温、溅射、喷涂等条件, 所得涂层的机械性能、结合强度一般也相对较高, 但高温会造成涂层化学成分的改变、分解及相变等, 导致涂层生物性能的恶化。条件温和的涂层制备方法如电化学法因其成本低、操作简单、形貌成分可控等优势日益受到重视。

电泳沉积 (electrophoretic deposition, 简称 EPD) 近年来广泛应用于制备各种功能性金属/陶瓷复合材料<sup>[9]</sup>, 具有沉积速度快、沉积层厚度、组成和结构可控、设备和工艺过程简单、成本低等优点, 应用 EPD 方法

制备 HAp 涂层越来越受到人们的广泛关注<sup>[10]</sup>。EPD 制备的涂层材料需要一个后续的热处理以使沉积层进一步致密化。为得到理想的结合强度, 一般需要较高的烧结温度 ( $> 1000$ ), 但较高的烧结温度会导致金属性能的恶化和 HAp 的分解, 因此烧结温度最好控制在  $1000$  以下。选择纳米 HAp 粉末进行电泳沉积, 利用纳米 HAp 所具有的巨大比表面积、高活性等特异性能, 可以降低涂层的烧结温度。EPD 制备涂层材料的另一个不足之处是涂层与基体的结合力较弱。由于金属基体与陶瓷涂层之间热膨胀系数的差异较大, 造成热应力在涂层与基体的界面处集中, 导致涂层与基体之间的结合不良, 从而降低涂层与基体的结合强度, 甚至造成涂层的开裂和脱落。若在金属基体与 HAp 涂层之间引入热膨胀系数介于两者的过渡层, 制成复合涂层, 则可以缓和涂层与基体之间热膨胀系数的差异, 减小涂层与基体界面处的热应力集中, 从而提高涂层的结合强度。

本文采用电泳沉积法, 以 Ti-6Al-4V 合金为基体, 纳米 HAp 为涂层外层, 选用氧化钇稳定二氧化锆 (yttria stabilized zirconia, 简称 YSZ) 作为中间层, 制备了 YSZ/ HAp 纳米复合涂层。YSZ 的热膨胀系数 ( $10.7 \times 10^{-6}/$ ) 介于钛合金基体 ( $8.8 \times 10^{-6}/$ ) 和 HAp ( $13.6 \times 10^{-6}/$ ) 之间, 充当桥梁的作用, 缓和钛合金基体与 HAp 涂层之间热膨胀系数的差异, 在热处理过程中改善钛合金基体与 HAp 涂层之间的结合, 以得到具有较好的结合强度和生物活性的复合涂层材料。

## 2 实验

### 2.1 钛合金表面预处理

Ti-6Al-4V 钛合金板加工成  $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$  大小的样品, 用水磨砂纸由粗到细 ( $320\#$   $500\#$   $800\#$   $1200\#$ ) 打磨到表面无划痕。对打磨好的钛合金板进行除油脱脂、刻蚀、活化等预处理。先用化学除油法除油, 其配方为  $50\text{g/L NaOH}$ 、 $30\text{g/L Na}_2\text{CO}_3$ 、 $10\text{g/L Na}_3\text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $15\text{g/L Na}_2\text{SiO}_3$  和少量 OP 乳化剂, 处理温度为  $80 \sim 90$ , 处理时间为  $20\text{min}$ 。然后在化学侵蚀液 ( $50\text{ml/L}$   $40\%$  氢氟酸、 $200\text{ml/L}$   $30\%$  盐酸、 $45\text{g/L}$  氟化钠) 中于室温下处理  $10\text{min}$ 。刻蚀之后

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20573086, 200273055); 福建省自然科学基金资助项目 (E0210004)

收到初稿日期: 2005-12-26

收到修改稿日期: 2006-03-28

通讯作者: 王周成

作者简介: 王周成 (1982-), 男, 福建漳州人, 副教授, 博士, 主要从事材料电化学研究。

在活化液(500ml/L 37%盐酸、15ml/L 20%  $TiCl_3$ )中于室温下浸泡 30min。以上预处理每一步骤之后均须在室温下用去离子水清洗,最后用丙酮超声清洗、烘干待用。

## 2.2 涂层的制备

分别将纳米 HAp 粉末<sup>[11]</sup>(颗粒形状呈棒形,长为 50~60nm,宽为 20~30nm,10g/L HAp)和 YSZ 微粉(平均粒径为 0.1 $\mu$ m,5g/L YSZ)超声分散于无水乙醇中,以稀盐酸调节 pH 值为 4,制得 HAp 和 YSZ 悬浮液。以预处理后的钛合金板为阴极,圆筒形不锈钢(直径为 4cm)为阳极,先在 YSZ 悬浮液中电泳沉积 YSZ 过渡层,用直流电进行沉积,电压为 50V,时间为 15~30s,面积为 1cm<sup>2</sup>;样品取出烘干后再放入 HAp 悬浮液中电泳沉积 HAp 涂层,电压为 50V,时间为 30~60s,得到 YSZ/ HAp 纳米复合涂层。

为了进行涂层结合强度的对比实验,本实验在上述同样预处理过的钛合金板上电泳沉积纳米 HAp 单一涂层。以钛合金板为阴极,圆筒形不锈钢(直径为 4cm)为阳极,在上述 YSZ 悬浮液中进行电泳沉积,电压为 50V,时间为 60~90s,面积为 1cm<sup>2</sup>。

上述两种涂层样品取出烘干后,在 Ar 气氛保护下于 900 $^{\circ}$ C 热处理,升温速率为 3 $^{\circ}$ C/min,保温 2h,降温速率为 1 $^{\circ}$ C/min。

## 2.3 涂层形貌及成份表征

样品的表面和截面形貌表征采用 LEO 1530 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,德国 LEO 公司);涂层的元素组成表征采用扫描电镜附带的能量散射谱仪(EDS,英国 Oxford 公司);涂层的晶体结构测试采用 Panalytical X'pert X 射线衍射仪(XRD,荷兰 Philips 公司)。

## 2.4 涂层结合强度测试

结合强度实验依据 ASTM-F1044 进行(如图 1 所示),在剪切力的作用下,利用强度很高的粘结剂将涂层剥离下来<sup>[12]</sup>。

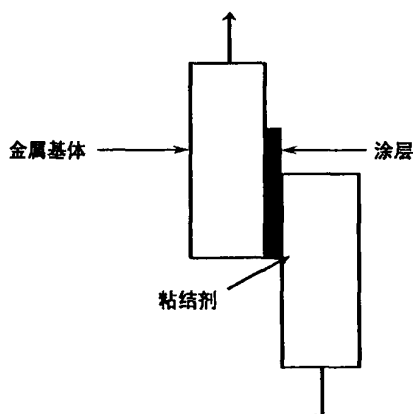


图 1 涂层与金属基体界面结合强度测试示意图

Fig 1 A schematic diagram of shear strength testing of the coating on metal substrate

具体方法为:用粘结剂(FM 1000 Adhesive Film,

Cytec Fiberite Inc., USA)夹在涂层和无涂层的钛合金板之间,受力面积为 1cm<sup>2</sup>。同时做空白钛合金板的测试以得到粘结剂的结合强度。将试样夹住,在烘箱中以 165 $^{\circ}$ C 的温度烘 2h,使粘结剂熔融固化,每组做 3 个平行样品。粘结-拉伸测试实验在 WDS-5 型电子万能试验机(天水红山试验机厂)上进行,施加最大拉力为 5kN,拉伸速度为 1.0mm/min。

## 3 结果与讨论

EPD 制备的涂层材料需要一个后续的热处理过程,热处理温度对涂层的结合强度有非常重要的影响。在烧结的过程中,微粒之间由于表面熔化而相互连接,使得陶瓷本身致密化以及与钛基体相互扩散,从而获得具有一定结合强度的涂层。为了得到满意的结合强度,一般需要相对较高的烧结温度,但这会导致基底金属的性能劣化以及 HAp 的相变和分解。纯 HAp 一般在 1250~1450 $^{\circ}$ C 温度范围内发生分解<sup>[13]</sup>,如果 HAp 中存在其它纤维或颗粒会使其分解温度降为 950~1150 $^{\circ}$ C<sup>[14]</sup>。因此,为了最大限度地减少 HAp 的分解和基体金属性能的劣化,烧结温度不应超过 1000 $^{\circ}$ C。

图 2 为未热处理和分别在 Ar 气氛保护下经过 900 $^{\circ}$ C 热处理的 YSZ/ HAp 纳米复合涂层的表面形貌。由未热处理样品的 SEM 可以看到(图 2(a)),坯体涂层表面均匀,纳米 HAp 颗粒间彼此没有相互粘接。在 Ar 气氛下经过 900 $^{\circ}$ C 热处理后(图 2(b)),纳米 HAp 晶粒长大,晶粒之间相互粘接,形成了有一定气孔的 HAp 涂层。HAp 作为生物材料外层,具有适量的气孔有利于在体内与周围组织的结合。纳米 HAp 单一涂层的热处理条件和结果与此类似。

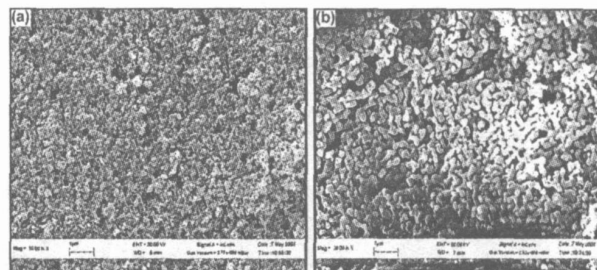


图 2 YSZ/ HAp 纳米复合涂层的表面形貌

Fig 2 SEM images of the surface morphology of YSZ/ HAp nano-composite coatings

图 3 为 900 $^{\circ}$ C 热处理前后 YSZ/ HAp 纳米复合涂层表面 XRD 衍射图谱。由图 3 可见,热处理并没有改变 HAp 的晶体结构和化学成分,且热处理后 HAp 的 XRD 衍射峰仍然存在一定的宽化现象,表明热处理后的 HAp 涂层也具有一定的纳米结构,这与 SEM 观测结果是一致的。

同目前有关文献中一般使用的烧结温度(1000 $^{\circ}$ C)相比<sup>[15]</sup>,本实验的烧结温度大为降低,这得益于纳米 HAp 粉末巨大的表面效应。YSZ/ HAp 纳米

复合涂层中由于纳米 HAp 颗粒所具有的巨大比表面积、高活性等特性能,使得在较低烧结温度下(900 )热处理就能保证涂层的完整结合,且可最大限度地减少表面 HAp 涂层的分解。因此,通过低温烧结工艺的优化,使 HAp 外层保持纳米结晶特征和具有适量的气孔,有效地保证了涂层的生物活性和稳定性。

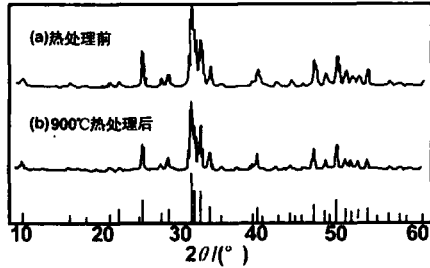


图3 热处理前后 YSZ/ HAp 纳米复合涂层表面 XRD 衍射图谱

Fig 3 The XRD patterns of the surface of YSZ/ HAp nano-composite coating

图4为900 °C 热处理后 YSZ/ HAp 纳米复合涂层的断面 SEM。图4中(a)为 HAp 层,(b)为 YSZ 和 HAp 的界面,c 为 YSZ 涂层。由图4可见,复合涂层界面间没有裂纹,与钛合金基体结合紧密。图5为复合涂层断面的 EDS 测试结果,图5中(a)、(b)、(c)分别对应图4中的各相应位置。由图5可见,复合涂层的外层成分为 Ca、P、O 峰(图5(a)),并无其它元素峰,说明是 HAp 层;两层交界处则有 Ca、P、O、Zr 峰(图5(b)),是中间过渡区;中间过渡区向内 Zr 峰逐渐增强,而 Ca、P、O 峰减弱或消失,说明是 YSZ 层(图5(c)),靠近内层与钛合金基体界面处则以 Ti、Zr 峰为主,从而实现了由 HAp 外层向 YSZ 内层的成分过渡。这种复合涂层的致密内层提高了涂层与基体间的结合强度,而多孔外层则提高了涂层的生物活性。有关 YSZ/ HAp 纳米复合涂层材料的生物活性研究正在进行中。

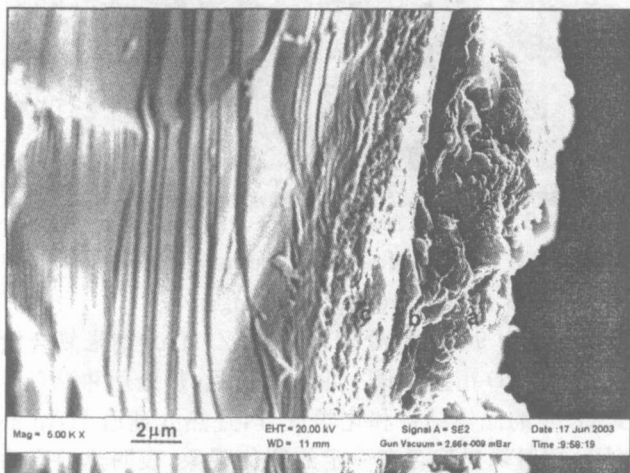


图4 900 °C 热处理后 YSZ/ HAp 纳米复合涂层的断面形貌

Fig 4 SEM image of the cross section morphology of YSZ/ HAp nano-composite coating after sintering at 900

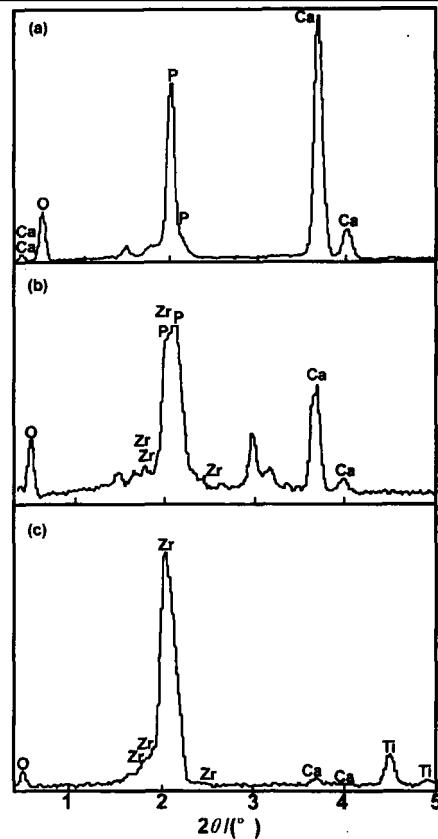


图5 ZK(900 °C 热处理后 YSZ/ HAp 纳米复合涂层断面 EDS

Fig 5 EDS patterns of the cross section of YSZ/ HAp nano-composite coating after sintered at 900

为了比较 YSZ/ HAp 复合涂层和 HAp 单一涂层与基体结合强度的区别,将 900 °C 热处理后的两种涂层进行粘结 - 拉伸实验。结果表明,HAp 单一涂层的结合强度为(10.86 ±1.25) MPa,YSZ/ HAp 复合涂层的结合强度为(16.45 ±1.32) MPa,纯粘结剂的结合强度为(46.16 ±1.58) MPa,涂层的脱落位置均在涂层与钛合金基体的界面处发生。实验结果说明,将 YSZ 作为钛合金基体与 HAp 涂层之间的过渡层,缓和了金属基底与 HAp 涂层之间界面物理化学性能的差异,特别是热膨胀系数失配现象,减缓涂层与基体界面处的热应力集中,从而提高了钛合金基底与 HAp 涂层的结合强度。

#### 4 结 论

采用电泳沉积法和 Ar 气氛保护下经过 900 °C 热处理在钛合金表面制备了 YSZ/ HAp 纳米复合涂层。由于纳米 HAp 颗粒所具有的巨大比表面积、高活性等特性能,使得烧结温度显著降低,避免了 HAp 的分解;热膨胀系数介于钛合金和 HAp 之间的 YSZ 作为中间过渡层,充当桥梁的作用,缓和了钛合金基底与 HAp 涂层之间热膨胀系数的差异,在热处理过程中减缓涂层与基体界面处的热应力集中,提高了钛合金基底与 HAp 涂层的结合强度。

## 参考文献:

- [1] Kokubo T, Kim H M, Kawashita M. [J]. *Biomaterials*, 2003, 24(13):2161-2175.
- [2] 郑学斌, 丁传贤. [J]. *无机材料学报*, 2000, 15(5):899-902.
- [3] Cui F Z, Luo Z S, Feng Q L. [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1997, 8(7):403-405.
- [4] Antonov E N, Bagratashvili V N, Ball M, et al. [J]. *Key Engineering Materials*, 2001, 192-195(22-26):107-110.
- [5] Ziya E E. [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1999, 48(6):861-868.
- [6] Dasarathy H, Riley C, Coble H D, et al. [J]. *J Biomed Mater Res*, 1996, 31:81-89.
- [7] Milella E, Cosentino F, Licciulli A, et al. [J]. *Biomaterials*, 2001, 22:1425-1431.
- [8] Layrolle P, van der Valk, et al. [J]. *Key Engineering Material*, 2001, 192-195(22-26):391-394.
- [9] Wang Z C, Shemilt J, Xiao P. [J]. *J European Ceramic Society*, 2002, 22:183-189.
- [10] Wang Z C, Chen F, Huang L M, et al. [J]. *J Materials Science*, 2005, 40:4955-4957.
- [11] Chen F, Wang Z C, Lin C. [J]. *J Materials Letters*, 2002, 57:858-861.
- [12] Liu J Q, Luo Z S, Cui F Z. [J]. *J Biomedical Materials Research*, 2000, 52(1):115.
- [13] Gao B, Yue G Z, Qiu Q, et al. [J]. *Adv Mater*, 2001, 13:1770.
- [14] Ruys A J, Brandwood A, Milthorpe B K, et al. [J]. *J Mater Sci: Mater Med*, 1995, 6:297.
- [15] Ma J, Wang C, Peng K W. [J]. *Biomaterials*, 2003, 24:3505-3510.

## Preparation of YSZ/ HAp nano-composite coating on Ti alloy substrate by electrophoretic deposition

WANG Zhou-cheng<sup>1</sup>, TANG Yi<sup>1</sup>, HUANG Long-men<sup>1</sup>, NI Yong-jin<sup>1</sup>, LIN Chang-jian<sup>2</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** YSZ/ HAp nano-composite coating and HAp single coating were deposited on Ti alloy substrate by electrophoretic deposition. Surface and cross section morphologies of the composite coating were observed by scanning electron microscope. Element distribution and crystal phase of the composite coating were analyzed by energy dispersive spectrum and X-ray diffraction. The bonding strength between coating and Ti alloy substrate was tested by shear strength testing experiment. The results indicate that the bonding strength of YSZ/ HAp composite coating is higher than that of HAp single coating. It shows that YSZ as an interlayer reduces the mismatch of thermal expansion coefficients between HAp coating and substrate and enhances the bonding strength of the HAp coating to the Ti alloy substrate.

**Key words:** electrophoretic deposition; nano-composite coating; Ti alloy; hydroxyapatite; zirconia