

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20620131151518

UDC\_\_\_\_\_

# 厦门大学

## 硕士学位论文

### 钛合金微弧氧化生物活性涂层的制备及其性能研究

Fabrication and investigation of bioactive coatings on Ti alloys by micro-arc oxidation

周正荣

指导教师姓名: 王周成 教授

林志雄 副主任医师

专业名称: 化学工程

论文提交日期: 2016年5月

论文答辩时间: 2016年5月

学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评阅人: \_\_\_\_\_

2016年5月

**Fabrication and investigation of bioactive coatings on Ti  
alloys by micro-arc oxidation**



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Degree of  
**Master of Engineering**

By

**Zhengrong Zhou**

Directed by **Zhoucheng Wang, Professor**

**Zhixiong Lin, Associate Chief Physician**

Department of Chemical Engineering, College of Chemistry and  
Chemical Engineering, Xiamen University

May, 2016

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

# 目录

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 摘要.....                           | I   |
| Abstract.....                     | III |
| <b>第一章 绪论</b> .....               | 1   |
| <b>1.1 生物材料简述</b> .....           | 1   |
| <b>1.2 生物材料植入性能要求</b> .....       | 2   |
| <b>1.3 医用钛合金表面改性方法</b> .....      | 4   |
| 1.3.1 溶胶-凝胶法.....                 | 4   |
| 1.3.2 等离子喷涂法.....                 | 5   |
| 1.3.3 离子束辅助沉积法.....               | 5   |
| 1.3.4 阳极氧化法.....                  | 6   |
| 1.3.5 阴极氧化法.....                  | 6   |
| 1.3.6 其他常见钛表面改性技术.....            | 7   |
| <b>1.4 钛合金微弧氧化</b> .....          | 7   |
| 1.4.1 微弧氧化技术特点.....               | 8   |
| 1.4.2 微弧氧化处理流程.....               | 9   |
| 1.4.3 微弧氧化影响因素.....               | 10  |
| 1.4.4 钛合金表面微弧氧化研究进展.....          | 11  |
| <b>1.5 本论文的研究目的意义及设想</b> .....    | 12  |
| <b>第二章 实验方法及仪器</b> .....          | 14  |
| <b>2.1 医用钛合金表面改性方法</b> .....      | 14  |
| <b>2.2 实验药品及仪器</b> .....          | 15  |
| <b>2.3 钛合金表面膜层测试仪器及表征方法</b> ..... | 17  |
| 2.3.1 扫描电子显微镜.....                | 17  |
| 2.3.2 能量散射光谱仪.....                | 18  |
| 2.3.3 X 射线衍射.....                 | 18  |
| 2.3.4 拉曼光谱分析.....                 | 19  |

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| 2.3.5 亲水性表征.....                   | 19        |
| 2.3.6 膜层色度值.....                   | 19        |
| 2.3.7 力学性能表征.....                  | 20        |
| 2.3.8 电化学表征.....                   | 20        |
| <b>第三章 微弧氧化生物活性黑色膜层的制备及研究.....</b> | <b>21</b> |
| <b>3.1 引言 .....</b>                | <b>21</b> |
| <b>3.2 钛合金微弧氧化前处理 .....</b>        | <b>22</b> |
| 3.2.1 钛合金酸洗处理.....                 | 22        |
| 3.2.2 钛合金电化学抛光.....                | 22        |
| 3.2.3 结果与讨论.....                   | 23        |
| <b>3.3 钛合金微弧氧化处理 .....</b>         | <b>25</b> |
| 3.3.1 实验与方法.....                   | 26        |
| 3.3.2 结果与讨论.....                   | 26        |
| <b>3.4 钛合金微弧氧化膜层二次表面处理 .....</b>   | <b>39</b> |
| <b>3.5 本章小结 .....</b>              | <b>41</b> |
| <b>第四章 微弧氧化生物活性黑色膜层性能表征 .....</b>  | <b>42</b> |
| <b>4.1 引言 .....</b>                | <b>42</b> |
| <b>4.2 结果与讨论 .....</b>             | <b>43</b> |
| 4.2.1 表面形貌及成分分析.....               | 43        |
| 4.2.2 膜层亲水性能分析.....                | 44        |
| 4.2.3 膜层相结构分析.....                 | 45        |
| 4.2.4 表面拉曼光谱分析.....                | 46        |
| 4.2.5 膜层力学性能分析.....                | 46        |
| 4.2.6 膜厚测试.....                    | 47        |
| 4.2.7 膜层电化学分析.....                 | 48        |
| <b>4.3 本章小结 .....</b>              | <b>49</b> |
| <b>第五章 结论与展望.....</b>              | <b>51</b> |
| <b>5.1 结论 .....</b>                | <b>51</b> |

|                      |    |
|----------------------|----|
| 5.2 展望 .....         | 52 |
| 参考文献 .....           | 53 |
| 硕士期间发表的论文与专利申请 ..... | 60 |
| 致谢 .....             | 61 |

厦门大学博硕士论文摘要库

# Contents

|  |     |
|--|-----|
| <b>Abstract in Chinese</b> .....   | I   |
| <b>Abstract in English</b> .....   | III |
| <b>Chapter 1 Introduction</b> .....  | 1   |
| <b>1.1 Brief Introduction to Biomaterials</b> .....                          | 1   |
| <b>1.2 The Performance Requirements of Biomaterials</b> .....                | 2   |
| <b>1.3 Surface Modification on Ti Alloy</b> .....                            | 4   |
| 1.3.1 Sol-Gel Method.....  | 4   |
| 1.3.2 Plasma Sprayed.....  | 5   |
| 1.3.3 Ion Beam Assisted Deposition .....                                     | 5   |
| 1.3.4 Anodic oxidation Method .....  | 6   |
| 1.3.5 Cathode oxidation Method.....  | 6   |
| 1.3.6 Other Surface Modification Methods .....                               | 7   |
| <b>1.4 Micro-arc Oxidation on Ti Alloy</b> .....                             | 7   |
| 1.4.1 The Characteristics of Micro-arc Oxidation .....                       | 8   |
| 1.4.2 The Process of Micro-arc Oxidation.....                                | 9   |
| 1.4.3 The Influence Factors of Micro-arc Oxidation .....                     | 10  |
| 1.4.4 The Research Progress of Micro-arc Oxidation.....                      | 11  |
| <b>1.5 Purpose and Contents of the Dissertation</b> .....                    | 12  |
| <b>Chapter 2 Experimental and Instruments</b> .....                          | 14  |
| <b>2.1 Surface Modification on Ti Alloy</b> .....                            | 14  |
| <b>2.2 Experimental Reagents and Equipments</b> .....                        | 15  |
| <b>2.3 Instruments and Properties Characterization of the Coatings</b> ..... | 17  |
| 2.3.1 Scanning Electron Microscope .....                                     | 17  |
| 2.3.2 Energy Dispersive Spectrometer.....                                    | 18  |
| 2.3.3 X-ray Diffraction .....  | 18  |
| 2.3.4 Raman Spectrum Analysis .....  | 19  |



|  |    |
|--|----|
| 2.3.5 The Hydrophilic Test .....                   | 19 |
| 2.3.6 Chromaticity Values .....                    | 19 |
| 2.3.7 Mechanical Properties Characterization ..... | 20 |
| 2.3.8 Electrochemical Analysis .....               | 20 |

## **Chapter 3 Preparation and Study of Micro-arc Oxidized Bioactive**

### **Yet Black Coatings on Ti Alloy .....**

|  |    |
|--|----|
| <b>3.1 Introduction</b> .....                                    | 21 |
| <b>3.2 Pretreatment</b> .....                                    | 22 |
| 3.2.1 Pickling Process .....                                     | 22 |
| 3.2.2 Electrochemical Polishing .....                            | 22 |
| 3.2.3 Results and Discussion .....                               | 23 |
| <b>3.3 Micro-arc Oxidation</b> .....                             | 25 |
| 3.3.1 Experiment and Method .....                                | 26 |
| 3.3.2 Results and Discussion .....                               | 26 |
| <b>3.4 Second Time of Surface Modification on Ti Alloy</b> ..... | 39 |
| <b>3.5 Summary</b> .....   | 41 |

## **Chapter 4 Properties Characterization of the Bioactive Yet Black**

### **Coatings .....**

|  |    |
|--|----|
| <b>4.1 Introduction</b> .....                                  | 42 |
| <b>4.2 Results and Discussion</b> .....                        | 43 |
| 4.2.1 The Analysis of Surface Morphology and Composition ..... | 43 |
| 4.2.2 The Analysis of Surface Hydrophilicity .....             | 44 |
| 4.2.3 The Analysis of Phase Structure .....                    | 45 |
| 4.2.4 The Analysis of Raman Spectrum .....                     | 46 |
| 4.2.5 The Analysis of Mechanical Property .....                | 46 |
| 4.2.6 The Analysis of Film Thickness .....                     | 47 |
| 4.2.7 Electrochemical Analysis .....                           | 48 |
| <b>4.3 Summary</b> .....                                       | 49 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Chapter 5 Conclusion and Prospect</b> ..... | 51 |
| <b>5.1 Conclusion</b> .....                    | 51 |
| <b>5.2 Prospect</b> .....                      | 52 |
| <b>References</b> .....                        | 53 |
| <b>Publications and Patents</b> .....          | 60 |
| <b>Acknowledgements</b> .....                  | 61 |

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

医用钛合金由于其良好的材料力学性能以及化学、生物性能而被广泛用于骨科、齿科以及整形外科，但钛合金属于生物惰性材料，直接植入体内不能被组织细胞识别，会发生免疫排斥反应导致植入效果不佳。通过表面处理技术对钛合金表面进行改性，构筑具有生物活性以及生物相容性和其他相关性能的优异膜层，对医用钛合金材料的长期安全植入以及促进组织细胞攀附、增殖、分化和生长具有重要意义。

本论文在前期调研的基础上开发了一种制备钛合金微弧氧化生物活性黑色涂层的工艺，实现了钛合金表面改性，其中重点研究微弧氧化过程中电解液参数以及电源参数对膜层表面形貌以及组成、相结构、孔径、色度值、耐腐蚀性能、亲水性能以及力学性能等综合性能的影响，随后通过不同的二次表面处理技术对微弧氧化后的钛合金表面最优化处理。详细内容如下：

1、开发出一种适合钛合金电化学抛光处理的工艺，通过对钛合金电化学抛光处理可获得平整、光亮、洁净且可控的表面，为微弧氧化提供良好的前提。电化学抛光溶液由高氯酸、冰乙酸以及添加剂组成，工艺为常温下在 10-30 V 电压下抛光 45-70s。

2、基于上述平整钛合金，通过单因素以及正交实验研究了磷酸盐和着色剂对膜层色度值、表面形貌、孔径以及孔密度等性能的影响，其中微弧氧化电解液体系由柠檬酸钠、磷酸二氢钠、六偏磷酸钠、无水碳酸钾、乙二胺四乙酸二钠以及着色剂组成。

3、在上述电解液体系中，研究了电压、脉冲频率、占空比与氧化时间等电源参数对膜层色度值、表面形貌、孔径及孔密度、亲水性等性能的影响。随着电压增大，微弧氧化膜层颜色变深，孔径变大，孔洞数量相应减少，且膜层质量也相应变差；随着脉冲频率的增大，孔径略有减小，表面均一化程度提高；随着占空比的增大，孔径略微减小，表面均一化程度提高，但同时膜层质量也相应变差；随着氧化时间的提高，膜层颜色加深，孔径以及孔密度无明显变化，但时间的提高能耗也相应的增加。综合优化，确定了最终的工艺条件。

4、对上述微弧氧化后的钛合金表面进行二次处理，喷砂后得到更加稳定的生物活性黑色膜层。

5、通过不同的测试方法，包括 SEM、EDS、XRD、Raman、接触角以及弯曲实验和电化学等方法表征制备的膜层性能，同时对比喷砂处理后的膜层性能，得出具有生物活性黑色膜层的钛合金在植入人体后对组织细胞攀附、增殖、分化和生长方面有促进作用。

**关键词：** 电化学抛光；微弧氧化；着色剂；生物活性

## Abstract

Titanium alloys have been extensively used as orthopedic, dental and plastic surgery materials due to their excellent mechanical properties and biochemistry properties. However, the titanium alloys cannot be identified by tissue cells when implanted into human bodies due to their poor bioactivity. Fabricating a bioactive and biocompatible coating on titanium alloy surface by surface modification is important to keep the long-term implantation safety and promote the clinging, proliferation, differentiation and growth of the tissue cells.

Based on the previous works, this thesis develops the process of fabricating bioactive yet black coatings on titanium alloy using micro-arc oxidation. The surface morphologies of the titanium alloys have been changed. The primary purpose of this work is to investigate the impacts of the electrolyte and the power parameters of the micro-arc oxidation on the surface morphology, composition, phase structure, aperture, chromatic value, corrosion resistance, hydrophilic performance and mechanical properties of the coatings. Then the secondary surface treatments were applied to optimize the performances of the coatings. The major conclusions were outlined as follows.

1. An electrochemical polishing process applied on the titanium alloys has been developed. A smooth, bright and clean surface the alloys can be fabricated by electrochemical polishing. The solution used for electrochemical polishing consists of perchloric acid, glacial acetic acid and other additives. The working voltage and time of the room temperature polishing are 10–30 V and 45–70 s, respectively.

2. The single factor and orthogonal test was employed to investigate the influences of adding phosphate and colorant on chromatic value, surface morphology, pore sizes and density of the coatings. The electrolyte of the micro-arc oxidation consists of sodium citrate, sodium dihydrogen phosphate, sodium hexametaphosphate, anhydrous potassium carbonate, EDTA-2Na and colorant.

3. In the above electrolyte system, the influences of voltage, pulse frequency, duty ratio and oxidation time to chromatic value, surface morphology, pore sizes, pore density and hydrophilic performance of the coatings were investigated. Increasing the voltage produces improvements in the blackness and pore sizes of the coating. Correspondingly, the numbers of the pores decrease, resulting in the decrease of the coating performance. Additionally, the pore sizes of the coatings increase slightly as the pulse frequency increases. With the increase of the duty ratio, the pore sizes of the coatings increase slightly as well. Increasing the oxidation time produces improvements in the blackness of the coating and the energy consumption. However, both the size and density of the pores change slightly. The optimum fabrication process has been determined eventually.

4. Secondary surface treatments were applied to optimize the performances of the coatings by the micro-arc oxidation. Then sand blasting was employed to modify the as-prepared coatings. Consequently, bioactive yet black coatings with higher stability and safety were fabricated.

5. The coating performances were characterized by SEM, EDS, XRD, Raman scattering, contact angle measuring, bending and electrochemistry tests. The difference in the performances of the coatings with and without applying the sand blasting has been discussed. Based on the above results, it was concluded that the bioactive yet black coatings offer a favorable condition for clinging, proliferation, differentiation and growth of the tissue cells.

**Key Word:** Electrochemical polishing; Micro-arc oxidation; Colorant; Bioactivity

## 第一章 绪论

### 1.1 生物材料简述

生物材料(biomaterials),通常又被称作生物医用材料(biomedical materials),通过与生物系统之间的共同作用,适用于人工组织器官、外科修复等相关领域,用来诊断、修复、治疗或替换人体中损坏的器官或者病坏的组织,改善或恢复机体组织器官功能而不会对人体有其他不良影响的特殊材料<sup>[1]</sup>。生物材料在人的生活以及生命和健康中发挥着越来越大的作用,人们一直关注着这种材料的发展。就目前发展而言,生物材料具有多样化,科研人员研究过的生物材料已超过 1000 种,在临床上也有广泛的应用,比如齿科植入体、人工髋关节、血管支架灯、人工心脏瓣膜等,其应用涉及多方面多领域,比如化学、生物、物理、材料、制造、临床医学等<sup>[2]</sup>。

生物材料种类很多,因此我们可以根据不同的标准可将生物材料分为多种类型,现有的分类方式大致可以按照在医学上使用的材料性质分为金属材料、高分子材料以及陶瓷材料(亦称为生物陶瓷)和复合材料<sup>[1,3]</sup>。其中医用金属材料是一种有很高的机械性能同时能很好的抗劳损的材料,比如钛及其合金,不锈钢等,临床中通常用作人体承力组织的替代物而植入人体。Biehl 等<sup>[4]</sup> 曾在其文章中详细介绍了一些经常用的金属及其合金的力学、生物学、化学和组织功能学等方面的知识,同时也介绍了医用金属材料的一些实际相关应用等。因此通过一些物理、化学手段对金属材料进行表面改性,以此在金属材料的表面构筑具有生物活性涂层来改进材料的生物活性和生物相容性是目前的研究热点与难点。高分子材料也可分为不可被生物降解和可被生物降解两种,比如有聚乳酸和一些高分子聚合物聚乙烯等<sup>[5]</sup>。其中不可被生物降解的高分子材料大多用于人体组织器官和伤口粘合的黏结剂等;可被生物降解的高分子材料大多用于药物载体在人体中的缓释及一些植入组织器件。生物陶瓷材料可根据植入体内时活性分为具有化学稳定性的生物惰性陶瓷和生物活性陶瓷以及可降解陶瓷,主要有一些金属氧化物、生物活性玻璃和磷酸钙陶瓷等<sup>[5]</sup>。相比医用金属材料而言,医用陶瓷材料韧性较差,但是强度高。医用复合材料主要是指将两种或者以上的不同种医用材料通过复合的方法来叠加单一材料的性能而成具有更优异性能的生物医用材料。研究医用复

合材料就是为了将单一材料的性能最大化,同时也能降低其缺陷,达到优化的目的,以此进一步增加生物材料的生物性能,通常可用于更换人体组织器官或修复一些病损的组织<sup>[6]</sup>。

另外,随着对材料植入性能的提高,研究工作者也研发了一种能在分子基础上通过刺激诱导细胞使其增殖分化的新型医用材料,极大的提高了植入物的生物性能,为组织细胞原位修复或者再生提供了可能。新型生物材料的研发将成为生物材料发展的重要方向。

## 1.2 生物材料植入性能要求

生物材料作为一种植入人体的材料,会和不同的组织或者器官相互作用,因此想有良好的植入效果,生物材料须满足好的化学稳定性、生物稳定性、生物力学性能以及生物相容性<sup>[7]</sup>等性能要求。当生物材料植入人体时才不会对组织或者器官产生不良反应,不会发生免疫排斥反应。

化学稳定性表现在当生物材料植入人体后,不会释放出溶出物或者可渗出物,这种反应主要是因为生物材料在植入人体后,材料在人体环境中腐蚀、溶解或材料本身聚合加工过程中残留的低分子物质引起。因此要求生物材料在人体 pH 为 7.4, 体温为 37℃ 的复杂环境中能维持材料特有特性的能力,也须要求生物材料本身具备良好的化学稳定性。根据其在体内的化学稳定性,生物材料可分为生物惰性材料、生物活性材料、生物降解材料。

生物稳定性表现在当生物材料植入人体后会和生物组织发生相应的反应。而材料特有的组成方式、结构及表面性能决定着其生物稳定性。生物稳定性好的材料在人体复杂环境下会形成一个稳定结构,随着植入人体时间的延长,一般不会对人体产生大的危害;相比之下生物稳定性差的材料,由于结构或者组成方式的不同,植入人体一定时间后,会引起基体的各种免疫排斥反应。因此,需长期或者永久植入人体的材料而言,较好的生物稳定性是其重要指标之一,即要求生物材料在人体复杂体系中不发生材料结构的改变或形状尺寸的变化,同时材料的组成方式或者组成元素中不含对机体有害以及引起基体产生免疫反应的物质。

生物力学性能表现在生物材料植入人体时需满足一定的机械强度,韧性以及



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库