doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.03.010

葡萄糖酸钠络合剂 Ca-P 电解液体系对陶瓷膜 表面形貌的影响 *

石茂林, 李洪友, 刘晓梅

(华侨大学 机电及自动化学院, 福建 厦门 361021)

摘 要:采用葡萄糖酸钠络合剂 Ca-P 电解液体系,在纯钛表面微弧氧化制备了生物钙磷陶瓷膜,研究了电 解液组分对陶瓷膜表面形貌、孔隙率、孔隙密度、孔径尺寸的影响规律。通过扫描电子显微镜(SEM)、图形处 理软件(ImageJx)分析了陶瓷膜表面形貌。结果表明:NaOH 浓度对陶瓷膜孔隙率影响极差达 17%,NaOH 浓度较低时,为单次击穿烧结孔隙结构,NaOH 浓度升高,陶瓷膜为反复涂覆烧结而成;改变 Ca、P 元素电解 质浓度能够改善电解液电导率,孔隙率为 20%~33.3%,浓度适中时表面呈现火山口状结构;葡萄糖酸钠浓 度对于陶瓷膜形貌影响较小,孔隙率大于 30%,多呈火山口状孔隙结构。葡萄糖酸钠为络合剂钙磷电解液体 系制备的陶瓷膜表面性能与常用络合剂性能相近,具有环保与替代意义。

关键词:微弧氧化;电解液浓度;葡萄糖酸钠;钙/磷

中图分类号: TG174.451 文献标志码: A 文章编号: 1007-9289(2014)03-0057-08

Effect of Gluconic Acid Ca-P Electrolyte System on the Surface Morphology of Ceramic Film

SHI Mao-lin, LI Hong-you, LIU Xiao-mei

(College of Mechanical Engineering and Automation, Huaqiao University, Xiamen 361021, Fujian)

Abstract: The biological ceramic film on Ti was prepared in the Ca/P electrolyte system of gluconic acid by micro-arc oxidation. The effect of the electrolyte components on surface morphology, pores ratio, pores density and pores size was studied. The surface morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and the graphics processing software (ImageJx). The results show that the NaOH concentration has the most significant impact, and the range of porosity ratio is 17%. At lower concentration, the surface is once sintering pores structure; at higher concentration, the surface is sintering and film structure. The change of Ca/P element concentration can improve the conductivity, and the porosity is 20% - 33.3%. The surface is crater-like structure with an appropriate concentration. The effect of gluconic acid on ceramic film surface is minimal, the porosity is more than 30%, and most of the surface is twice sintering pores structure. The performance of the ceramic film in the gluconic acid system is similar to common complex agent. The gluconic acid system has practical and alternative meaning.

Key words: micro-arc oxidation; electrolyte concentration; gluconic acid; Ca/P

0 引 言

微弧氧化是一种新兴表面处理技术,在航海、航天等领域得到了广泛应用^[1-3]。将金属基材

作为阳极置于电解液中,通入高于法拉第区域电 压,阳极表面产生大量微电弧,在多种物理化学 作用(电化学、热化学、等离子)下,经历熔融、喷

收稿日期:2014-03-24;修回日期:2014-04-28;基金项目:*福建省自然科学基金(2012J01213) 作者简介:石茂林(1990-),男(汉),内蒙古呼伦贝尔人,硕士生:研究方向:钛及其合金微弧氧化

网络出版日期: 2014-05-12 15:36; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140512.1536.005.html 引文格式: 石茂林,李洪友,刘晓梅. 葡萄糖酸钠络合剂 Ca-P 电解液体系对陶瓷膜表面形貌的影响 [J]. 中国表面工程,2014,27(3): 57-64. 发、结晶、高温相变,最终在基材表面原位生成具 有孔隙结构的陶瓷膜^[4-5]。微弧氧化相比于电化 学沉积、溶胶凝胶法等传统成膜方法,膜层结合 强度高,涂覆完整、耐腐蚀性能好。近年来,研究 人员将微弧氧化应用于钛金属表面生物活性处 理^[6-7],在 Ca-P 电解液体系中制备富含钙、磷元 素有助于诱导骨组织附着钛合金生长的陶瓷膜, 陶瓷膜多孔结构及高结合强度对提高钛合金生 物力学性能有重要意义。

生物活性陶瓷膜性能与电解液密切相 关^[1-3,6]。目前,钙磷电解液理化参数对陶瓷膜性 能影响的研究较多。Terleeva O P^[8]等在氧化 钙、六偏磷酸钠电解液体系中制备了含有单质 钛、二氧化钛、β-Ca₃(PO₄)₂的多孔二氧化钛陶 瓷膜,发现电解液中钙磷浓度增加时陶瓷膜厚度 增加;钙、磷摩尔比维持 1.5 时,陶瓷膜生化性能 较为理想;恒流模式下,陶瓷膜厚度实现了线性 控制。赵晴^[9]等在钙、磷电解液体系中制备了钛 合金生物活性陶瓷膜,发现随着电解液中钙、磷 元素的增加,陶瓷膜中钙、磷元素亦随之增加,络 合剂 EDTA-2Na 的加入能够有效地提高陶瓷膜 中钙元素的含量,磷元素含量变化不大。

现今阶段,陶瓷膜理化性能(例如:钙磷摩尔 比、结合强度、厚度、相组成等)得到了良好的控 制[10-13],但对陶瓷层表面形貌研究仍集中于定性 分析,具有针对性的定量分析研究较少;相关生 物医学工作者[14] 就生物活性膜(陶瓷膜、沉积膜 等)表面形貌对植入成功率影响进行了研究,发 现孔隙率为25%~35%时,植入成功率较高,对 于孔隙尺寸及孔隙密度并未提出特定要求;Ca-P 电解液体系需采用络合剂避免钙离子沉降,目前 采用络合剂多为氨基羧酸盐,不易生物降解,废 液污染较大;有机膦酸盐、聚丙烯酸类虽易生物 降解,络合、分散能力较好,但成本过高。文中选 用羧基羧酸盐-葡萄糖酸钠(GA) 替代氨基羧酸 盐,构建一种新型易降解钙、磷电解液体系,探究 电解液组分对微弧氧化陶瓷膜表面形貌(如孔隙 率、孔径尺寸及孔隙密度)的影响。

1 材料及方法

基材为纯钛,试样尺寸为 15 mm×10 mm× 0.5 mm,预处理依次采用 600、800 和 1 200 号砂 纸打磨去除表面氧化层,去离子水清洗,再分别

用丙酮、酒精超声波清洗,干燥后备用。电解槽 采用循环水冷却,温度维持 30~40 ℃,采用搅拌 装置保证热量快速分散与电解质分布均匀。采用 自制恒压模式电源,电压 200 V,处理时间 120 s, 频率 200 Hz。微弧氧化试验装置及电压波形如 图 1 和图 2 所示。



图 1 微弧氧化装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the microarc oxidation equipment



采用 FEI 公司 PHENOM 飞纳 SEM 扫描电 子显微镜检测表面形貌及元素构成,采用图形处 理软件 ImageJx 获取表面形貌参数:试样随机选 择 5 个区域拍摄 SEM 电镜照片,对照片进行阈 值处理,再根据图像阈值分割原理进行孔隙率统 计,自动统计孔隙个数并得到孔隙直径参数。

2 结果及讨论

2.1 不同络合剂 Ca、P 比较

图 3 为 EDS 检测结果,可以看出:在由葡萄 糖酸钠为络合剂的钙、磷电解液体系中,Ca、P 元 素成功引入到陶瓷膜中(图 3(a) 0.10 mol/L NaOH,0.036 mol/L P,0.045 mol/L GA,Ca/P 摩尔比为 1.67),比例适宜,含量与常见的络合剂



Fig. 3 EDS analysis of the ceramic films

体系差异不大(图 3(b)0.10 mol/L NaOH, 0.036 mol/L P, 0.045 mol/L EDTA-2Na,Ca/P 摩尔比为1.67)。

2.2 NaOH 浓度的影响

2.2.1 对陶瓷膜表面形貌及孔隙率的影响

Ca/P摩尔比 1.67,P 元素浓度 0.36 mol/L, 葡萄糖酸钠浓度为 0.045 mol/L,NaOH 浓度依 次为 0.01、0.05、0.10、0.15 和 0.20 mol/L 时,探 究 NaOH 浓度对陶瓷膜表面形貌、孔隙率的影 响。图 4 为 NaOH 浓度对陶瓷膜孔隙率的影响, 可以看出,随 NaOH 浓度上升,孔隙率先上升后 下降。NaOH 浓度为 0.10 mol/L 时,孔隙率达 到最大值 33.3%,孔隙率极差为 17%。这是因 为:微弧氧化工艺过程中,阳极表面首先生成一 层较薄氧化膜,氧化膜相对薄弱处击穿形成放电 通道,在通道附近发生等离子、电化学、热化学等 物理化学作用,生成熔融物,冷却后形成具有孔 隙结构的陶瓷膜。

图 5 为不同 NaOH 浓度陶瓷膜的表面形貌, 从图中可以看出,NaOH 浓度较低时(图 5(a)(b)),



图 4 NaOH 浓度对孔隙率影响

Fig. 4 Effect of different NaOH concentration on porosity ratio

陶瓷膜多为单次击穿形成,孔径较小,孔隙数目较 多,孔隙率较低;随着浓度的上升,电导率升高,阳 极表面能量密度增大,放电通道面积扩大,生成的 熔融物增加,孔隙形状较规则,呈火山口状,整体孔 隙率升高(图5(c));随着 NaOH 浓度继续增加,电 场环境进一步改善,熔融物大量生成并堆积涂覆, 原有放电通道形成的规则孔隙被涂覆形成新的不 规则孔隙,孔隙大小有所下降,孔隙数量降低,孔隙 率降低(图5(d)(f))。陶瓷膜表面均有裂纹,微裂 纹是由于陶瓷膜表面局部脉冲放电冲击产生的,而 大裂纹是由于陶瓷膜表面局部脉冲放电冲击产生的,而 大裂纹是由于陶瓷膜表面局部脉冲放电冲击产生的,而 大裂纹是由于陶瓷膜之成过程中内部热应力产生 的。不同浓度的 NaOH 其孔隙率维持在 25% 左 右,说明该电解液配方符合生物医用对于孔隙率的 需求(25%~35%)^[14]。

2.2.2 对陶瓷膜孔隙尺寸及孔隙密度的影响

NaOH 浓度对孔隙密度及孔径尺寸影响如 图 6 所示。可以看出:随着 NaOH 浓度上升,孔 隙密度下降,孔径尺寸先上升后下降。微弧氧化 加工过程中,阳极试样表面首先生成一层氧化 膜,同时生成薄气体层(等离子鞘层),相对于液 体,气体容阻效应明显,试样阳极表面电场场强 极大,氧化膜被击穿形成放电通道,通道区域内 高温高压,生成熔融物,最终形成陶瓷膜。NaOH 浓度增加,电场环境改善,单次击穿区域扩大,孔 隙由不规则小孔隙状连结变为火山口状,孔隙尺 寸增加,孔隙密度降低(图 5(a)(c)和图 6);随着 电场环境进一步改善,熔融物生成倍增加,反复 烧结、堆积、涂覆(图 5(f)和图 6)与金属阳极表 面,孔隙密度、孔隙尺寸下降。由图 4 及图 6 可以 看出,孔隙密度对于孔隙率变化更具有决定意 义,因此孔隙密度及孔隙尺寸可否替代孔隙率成

为评价植入体优良性的标准,是值得生物医学工 作者继续深入研究的方向之一。



(a) 0.01 mol/L

(b) 0.05 mol/L





(d) 0.15 mol/L



(e) 0.20 mol/L



Fig. 5 Surface morphologies of the ceramic films under different NaOH concentrations





Fig. 6 Effect of different NaOH concentrations on pores density and pores size parameter

2.3 Ca、P 元素的影响

对陶瓷膜表面形貌及孔隙率的影响 2.3.1 NaOH浓度为 0.10 mol/L,络合剂葡萄糖酸 钠浓度为 0.045 mol/L, Ca/P 摩尔比为1.67, 探 究不同 Ca、P 元素(P 浓度 0.028、0.032、0.036、 0.04和 0.044 mol/L) 对陶瓷膜表面形貌和孔隙 率的影响。图 7 为不同 Ca、P 浓度下陶瓷膜表 面形貌。Ca、P 元素对陶瓷膜孔隙率影响如图 8 所示。

可以看出:随着 Ca、P 浓度的增加,孔隙率 先上升后下降,幅度较 NaOH 浓度小(*R*_{NaOH} 为 17%,*R*_{Ca,P} 为 13.3%)。这是因为电解质浓度较 低时,Ca、P 源电解质增加,电解液电导率上升, 电场环境得到改善,能量密度提高,单次击穿面 积、击穿区域增加,陶瓷膜内部热应力增大,裂纹 增加(图 7(b)), 孔隙率上升; 当 P 源浓度增加到 一定值(0.036 mol/L NaH₂PO₄)后, 孔隙率有所 下降, 这与孔隙率随 NaOH 浓度上升到一定值后 下降的原因有所区别: 在试验过程中发现 P 源浓 度高于 0.036 mol/L 后, 电解液由乳状胶体状态 变为浑浊状态, 钙元素形成不容易电解的钙盐或 氢氧化钙, 溶液电导率下降, 阳极能量密度量减 少, 单次击穿生成的熔融物减少, 孔隙率降低, 与 浓度较低时差别不大(图 7(a)(c))。



(a) 0.032 mol/L

(b) 0.036 mol/L

(c) 0.044 mol/L







Fig. 8 Effect of different Ca/P concentrations on porosity ratio

2.3.2 对陶瓷膜孔隙尺寸及孔隙密度的影响

图 9 为 Ca、P 元素对孔径尺寸及孔隙密度影响。随着 Ca、P 浓度上升,孔隙尺寸先上升后下降,孔隙密度先下降后上升,二者均在 0.036 mol/L 达到极值。结合图 7 分析,浓度为 0.36 mol/L 时,孔隙呈规则圆形火山口结构,其余浓度则呈 不规则形状,原因与 2.3.1 分析相似,Ca、P 电解 质增加,电解液电导上升,阳极表面能量密度升高,击穿面积扩大,单次击穿生成的熔融物增多, 孔隙尺寸增加,低电导环境下击穿的小孔连结为 较大的击穿孔,孔隙密度减小。当Ca、P电解质达 到一定浓度后,超过葡萄糖酸钠络合极限,电解液 电导率降低,电场环境与低浓度相近,能量密度减 少,击穿区域、面积减少,孔隙尺寸下降,孔隙密度 上升。试验选择Ca、P源电解质均为不易电解盐, 对电导率的影响较 NaOH 小,因此整体表面形貌 参数的改变相对于 NaOH 不明显(图 6 和 9)。

2.4 葡萄糖酸钠浓度的影响

2.4.1 对陶瓷膜表面形貌及孔隙率的影响

NaOH浓度 0.10 mol/L,P 源浓度 0.036 mol/L, Ca/P 摩尔比为 1.67,络合剂葡萄糖酸钠浓度依 次为 0.04、0.045、0.05 和 0.055 mol/L,探究葡 萄糖酸钠浓度对陶瓷膜表面形貌、孔隙率的影 响。图 10 为不同葡萄糖酸钠浓度陶瓷膜的表面 形貌,可以看出,陶瓷膜表面形貌并未随葡萄糖 酸钠浓度变化发生明显改变。图 11 为络合剂葡 萄糖酸钠浓度对孔隙率的影响,可以看出孔隙率 维持较高值(30%以上,极差为 2.9%),呈先上升 后下降趋势,葡萄糖酸钠浓度高于 0.045 mol/L 时,孔隙率维持较高(31.4%~33.3%)。这是因 为络合剂浓度的升高,不易溶解钙盐得到了更好 的络合,电解液电导率得到提升,击穿区域扩大, 单位面积内积聚能量增加,熔融物增多,孔隙率 上升。钙磷体系电解液电导率主要由 Ca、P 元素 盐、NaOH浓度决定,以上3种电解质浓度在试验过程中保持为定值,当络合剂升高到一定值后(0.045 mol/L),电导率基本不变,阳极表面能量密度不再增加,内部热应力不再增大,裂纹较多较长,涂层表面多呈规则圆形火山口状结构,孔隙率未发生明显改变(图10(b)~(d))。



图 9 不同 Ca、P 浓度对孔隙密度和孔径尺寸的影响

Fig. 9 Effect of different Ca/P concentrations on pores density and pores size parameter



(a) 0.04 mol/L

(b) 0.045 mol/L



(c) 0.05 mol/L

(d) 0.055 mol/L

图 10 不同葡萄糖酸钠浓度陶瓷膜的表面形貌

Fig. 10 Surface morphologies of the ceramic films of different gluconic acid concentration

2.4.2













3 结 论

(1) NaOH 对陶瓷膜表面形貌影响最大,孔 隙率为17.3%~33.3%,低浓度时多为单次击穿 烧结而成,高浓度为大量熔融物反复涂覆烧结 而成。

(2) 钙磷电解质浓度的改变对陶瓷膜形貌影 响不大,孔隙率极差13.3%,适宜浓度的钙磷电 解质能够有效地改善陶瓷膜表面形貌。

(3) 络合剂浓度升高能够明显改善陶瓷膜表 面形貌,浓度高于一定值时(0.045 mol/L),陶瓷 膜表面形貌未随浓度的升高发生明显改变。

(4) 羧基羧酸盐(葡萄糖酸钠)为络合剂的钙 磷电解液体系下制备的陶瓷膜元素构成、比例、

表面形貌性能较好,与常见络合剂氨基羧酸盐 (EDTA 盐)制备的陶瓷膜性能差异不大,但羧基 羧酸盐易降解,因此具有实际应用与替代意义。

参考文献

- [1] 白清友,刘海萍,毕四富,等.船用钛合金微弧氧化膜的性 能及其研究进展 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(1): 1-5.
- [2] 樊志斌, 阎峰云, 邵敬涛, 等. 基于微弧氧化技术的复合 涂层的研究现状[J]. 特种铸造及有色合金, 2014, 34(1): 66-70.
- [3] 徐滨士,谭俊,陈建敏.表面工程领域科学技术发展[J]. 中国表面工程,2011,24(2):1-12.
- [4] Wu H H, Lu X Y, Long B H. The effects of cathodic and anodic voltages on the characteristics of porous nanocrystalline titania film fabricated by micro-arc oxidation [J]. MaterLett, 2005, 59: 370-375.

- [5] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A. Plasma electrolysis for surface engineering [J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 122: 73-93.
- [6] 陈建治,黄海蓉,王磊,等.电解液 Ca、P 浓度对纯钛表面 微弧氧化膜结构和特性的影响 [J]. 口腔颌修复学杂志, 2011,3(12):139-143.
- [7] 刘亮,郭锋,李鹏飞,等. 钛生物种植体表面微弧氧化制 备的电解液研究[J]. 表面技术,2006,3(38):37-41.
- [8] Terleeva O P, Sharkeev Yu P, Slonova A I, et al. Effect of microplasma modes and electrolyte composition on micro-arc oxidation films on titanium for medical application [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(6): 1723-9.
- [9] 赵晴,马刚,王帅星,等.TC4 钛合金微弧氧化因素对生物陶瓷膜中 Ca、P 相对含量的影响 [J].材料保护,2012, 45(1):42-46.
- [10] 陈寅,马凤仓,刘平,等. 电解液 pH 对钛合金微弧氧化陶 瓷膜的影响 [J]. 机械工程材料, 2013, 5(37): 6-10.

- [11] 刘亮,郭峰,李鹏飞,等. 电解液钙磷含量对医用 TC4 钛 合金微弧氧化膜的影响 [J]. 金属热处理, 2010, 35(1): 77-80.
- [12] Albella J M, Montero I, Martínez-Duar J M. Electron injection and avalanche during the anodic oxidation of tantalun [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1984, 131 (5): 1101-4.
- [13] 王庆良,徐伶俐,葛世荣. 钛合金微弧氧化陶瓷膜的结构 研究[J]. 中国表面工程,2007,20(5):11-16.
- [14] 宿玉成.现代口腔种植学 [M].北京:人民卫生出版社, 2004,102-147.

作者地址: 福建省厦门市集美大道 668 号 361021 华侨大学机电及自动化学院 Tel: (0592) 6162 598 E-mail: lihongy@hqu. edu. cn

(责任编辑:常青)

第十届全国表面工程大会暨第六届全国青年表面工程论坛将在武汉举行

"第十届全国表面工程大会暨第六届全国青年表面工程论坛"将于 2014 年 10 月 28-31 日在湖北 武汉举行,会议由中国机械工程学会表面工程分会主办,武汉材料保护研究所承办,主题是"表面工程 技术的新发展和新应用中部崛起中的表面工程"。

征文范围包括表面工程研究和应用的各个方面,主要专题(但不限于)包括:①表面工程基础理论、 表界面科学;②物理气相沉积和化学气相沉积薄膜技术;③电/化学沉积、阳极/微弧氧化等液相表面处 理技术;④喷涂及自动化表面工程技术;⑤化学表面热处理、三束材料表面改性技术;⑥氮化、渗碳、三 束等材料表面改性技术;⑦功能薄膜(光、电、磁功能薄膜);⑧有机涂层技术;⑨分子薄膜、微纳表面工 程;⑩摩擦、磨损与润滑;⑪海洋工程表面防护、腐蚀与防护技术;⑫生物表面工程;⑬航天航空表面 工程;⑭新能源表面工程;⑮ 钢结构表面工程;⑯ 汽车表面防护。

论文投稿一律采用电子投稿,投稿信箱:bmgc@cmes.org,全文截稿为2014年8月31日。

(摘自中国机械工程学会表面工程分会 网)

64