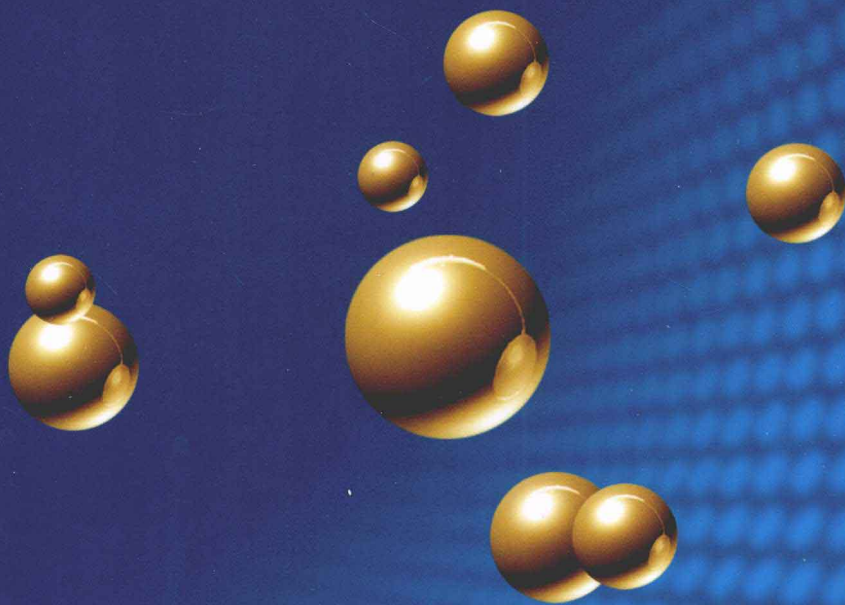


Taihejin
Shengwu Biaomian Gaixing Jishu

钛合金

生物表面改性技术

罗勇 程刚 著



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

钛合金生物表面改性技术

罗 勇 程 刚 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书介绍的内容是作者近十年来从事钛合金研究的成果,其中涉及国家自然科学基金等课题的实验研究成果,以钛合金生物表面改性为出发点,分别介绍了钛合金表面离子注入改性技术、DLC膜改性技术、羟基磷灰石改性技术和分级渗碳改性技术,重点介绍了分级渗碳改性技术,在钛合金表面制备出钛合金微孔陶瓷,成功制备出钛金属陶瓷人工关节球头,评价了钛合金微孔陶瓷的微观结构、表面力学性能、电化学腐蚀性能、润湿性能和生物摩擦学性能。

图书在版编目(CIP)数据

钛合金生物表面改性技术/罗勇,程刚著. —徐州:中国矿业大学出版社,2013.4

ISBN 978 - 7 - 5646 - 1795 - 0

I. ①钛… II. ①罗… ②程… III. ①钛合金—表面改性
IV. ①TG146.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第011050号

书 名 钛合金生物表面改性技术
著 者 罗 勇 程 刚
责任编辑 潘俊成
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)
营销热线 (0516)83885307 83884995
出版服务 (0516)83885767 83884920
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司
开 本 787×960 1/16 印张 10.25 字数 201千字
版次印次 2013年4月第1版 2013年4月第1次印刷
定 价 30.00元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

生物医用材料是材料科学领域蓬勃发展的方向之一。在生物医用材料广泛应用的人工关节领域,目前有三种主要的关节副,即金属—聚合物、金属—金属和陶瓷—陶瓷。当前的研究发现,在金属—聚合物关节副中存在的问题是聚合物磨损量过大,同时产生大量的磨屑;在金属—金属关节副中存在毒性问题,近年来由于毒性导致关节置换者失明、失聪时有报道;而在陶瓷—陶瓷关节副中由于细小磨屑的产生导致磨屑病,同时,陶瓷的脆性使得陶瓷—陶瓷关节副的制备和加工成为大尺寸关节副的难题。因此,开发新型的人工关节材料,解决人工关节的毒性、耐磨性、生物相容性和使用寿命,已经成为人工关节领域里亟待解决的问题。

钛的耐腐蚀性好、稳定性高,不会造成人的过敏,同时它也是唯一对人类植物神经和味觉没有影响的金属,又被人们称为“亲生物金属”。钛在 20 世纪 40 年代首次被用于医学领域,钛与钛合金具有比强度高、耐腐蚀性好、无过敏和优异的生物相容性等优点,因此是一种理想的医用植入材料。同时,钛合金在交变载荷作用下具有很高的疲劳强度,因此被广泛用作外科修复材料,也被视为最有潜力的人工关节材料之一。但是,医学专家与材料学家通过对钛合金的研究发现钛合金存在它自身难以克服的缺点,集中体现在它的耐磨损性能不够好。钛合金由于具有低的塑性剪切抗力和较差的加工硬化性能,导致其摩擦、磨损性能差;同时,钛合金表面的 TiO_2 氧化膜易于剥落,对亚表层起不到很好的保护作用。

目前,未经任何处理的医用钛合金不能作为人工关节材料已经成

为世界生物医学领域里的共识,但是钛合金表面陶瓷化改性却可以有效地解决钛合金的耐磨性差的问题。大量的研究结果表明,表面微孔陶瓷化改性有利于增大材料的活性,微孔形貌可以大大提高成骨细胞在材料上的黏附、增殖、分化,改善应力传导形式,提高界面的骨结合强度,促进骨整合;而在钛合金表面形成坚硬耐磨的微孔陶瓷可以有效地解决人工关节的摩擦、磨损和润滑问题,也可以解决磨屑的储存问题。笔者所在的生物摩擦学团队从2003年开始研究钛合金的表面改性,分别研究了钛合金的表面离子注入、等离子喷涂、阳极氧化、微弧氧化和分级渗碳等方法,并开展了钛合金表面陶瓷涂层的生物摩擦学方面研究,取得了一定的研究成果。本书分别介绍钛合金表面离子注入改性技术、DLC膜改性技术、羟基磷灰石改性技术和分级渗碳改性技术研究进展以及在生物摩擦学性能方面的研究成果。

本书是笔者及其团队近十年来从事钛合金表面改性研究的积累和整理,得到了国家自然科学基金项目(51005234)、国家自然科学基金重点项 目(50535050)、国家重点基础研究发展计划(973)项目(2011CB707603)、中国博士后基金面上项目(2012M521139)和中央高校基本科研业务费专项资金(2012QNA06)的大力资助,在此表示诚挚的感谢。同时,特别感谢葛世荣教授十年来在科研方向和学术思想上长期持续的指导,感谢王庆良教授在钛合金表面改性技术中的大力支持和无私奉献,感谢中国矿业大学生物摩擦学团队长期以来在学术、科研和生活上的关心和帮助。最后,感谢杨莉、田茂财和许浩等研究生在书稿编写中所付出的汗水和做出的努力。

由于钛合金的表面改性和生物摩擦学行为仍有许多问题有待研究,加之新的工艺技术和实验方法不断出现,本书的观点和结论难免存在不尽完善之处,敬请广大读者和同行批评指正。

作 者

2012年9月

目 录

1 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 钛合金人工关节材料的生物表面改性研究进展	5
2 钛合金的离子注入表面改性	12
2.1 引言	12
2.2 离子注入技术	12
2.3 钛合金离子注入的纳米力学性能研究	15
2.4 钛合金表面氮离子注入的摩擦学性能研究	20
2.5 钛合金表面氮离子注入的微动磨损行为研究	25
3 钛合金的类金刚石镀膜改性	27
3.1 引言	27
3.2 DLC 膜的结构	27
3.3 DLC 膜的制备方法	28
3.4 类金刚石膜的分析方法	30
3.5 类金刚石膜的性能及应用	31
3.6 钛合金表面 DLC 膜改性研究	34
4 钛合金的羟基磷灰石涂层改性	37
4.1 引言	37
4.2 羟基磷灰石陶瓷的结构和性能	38
4.3 HA 粉末的制备方法	39
4.4 钛合金表面 HA 涂层的制备方法	41
4.5 HA 陶瓷涂层的生物摩擦学性能研究	46

5 钛合金的表面渗碳改性	51
5.1 引言.....	51
5.2 钛金属陶瓷试样制备.....	53
5.3 钛金属陶瓷的表征.....	55
5.4 渗碳动力学分析.....	69
6 钛金属陶瓷的力学性能	75
6.1 引言	75
6.2 钛金属陶瓷微观力学性能研究.....	76
6.3 结合强度.....	84
6.4 纳米力学行为研究.....	85
7 钛金属陶瓷的电化学腐蚀和表面润湿性	90
7.1 引言.....	90
7.2 电化学腐蚀行为.....	93
7.3 钛金属陶瓷表面润湿性	102
8 钛金属陶瓷的摩擦学性能	108
8.1 引言	108
8.2 试验方法	109
8.3 摩擦系数载荷效应	110
8.4 磨损率	115
8.5 转移膜	116
8.6 磨屑分布	118
8.7 磨损表面	120
9 钛金属陶瓷髌关节头的磨损性能	126
9.1 引言	126
9.2 试验方法	128
9.3 结果与分析	131
参考文献	139

1 绪 论

1.1 引 言

生物医用材料(biomedical material)是用于对生物体进行诊断、治疗、修复或替换其病损组织、器官或增进其功能的新型高技术材料,是材料科学技术中的一个正在发展的新领域,不仅技术含量和经济价值高,而且与患者生命和健康密切相关^[1]。近十多年以来,生物医用材料及制品的市场一直保持 20%左右的年增长率。它是研究人工器官和医疗器械的基础,已成为材料学科的重要分支,尤其是随着生物技术的蓬勃发展和重大突破,生物材料已成为各国科学家竞相进行研究和开发的热点。当代生物材料已处于实现重大突破的边缘,不远的将来,科学家有可能借助于生物材料设计和制造整个人体器官,生物医用材料和制品产业将发展成为本世纪世界经济的一个支柱产业。

关节是人体承受载荷最大的生物摩擦副,各种交通安全事故和疾病引发的人体关节损坏和病变已经成为影响人体生命健康和生活质量的重要因素。因此,人工关节是一类重要的人体替换器官,它是模拟人体关节而制成的植人性假体,以代替病变或损伤的关节并恢复其功能。人工关节包括髋、膝、肩、肘、腕、踝等关节,其中以髋关节和膝关节为主。据 Y. T. Konttinen 等人^[2]1997 年的统计,全球每年全关节置换手术约 100 万例,其中约 80 万例为全髋关节置换。根据我国民政部门的报告,仅肢体不自由患者约有 1 500 万,其中残疾约为 780 万,全国骨缺损和骨损患者近 300 万。另外,我国骨关节炎患者据调查有 3 600 万~4 000 万,他们之中有 100 万~150 万需要实施人工关节置换手术,通过手术使患者的生活质量得到改善^[3]。随着社会、科技与医学的发展,人工关节的需求量将越来越大,研制和发展人工关节材料具有现实和深远的意义。

生物材料是与人体组织、体液或血液相接触或作用而对人体无毒副作用,不凝血,不溶血,不引起人体细胞突变、畸变和癌变,不引起免疫排异和过敏反应的特殊功能材料^[4]。迄今被研究的生物材料近千种,但被广泛应用的仅数十种,这些材料主要分为医用合成或天然高分子材料、医用金属材料、医用陶瓷、医用碳

素材料以及它们的复合材料等。人工关节材料作为重要的生物材料组成部分，是一类重要的人体替换器官。近百年来，特别是近 20 年来得到了长足的发展。目前，治疗骨关节病所采用的人工全关节置换材料多为金属、陶瓷、超高分子量聚乙烯等硬质材料，人工关节之间通常处于不良润滑状态，摩擦表面直接接触，不仅摩擦系数较高，而且关节材料的磨损将导致无菌松动，它是当前关节假体置换失败的主要原因。磨损产生的磨屑在体内还将发生毒性和免疫反应、骨吸收和无菌松动、变态反应、局部形成肿瘤等生物反应，这些称之为“磨屑病”。当前，人工关节在人体内的磨损过快、磨屑引发的“磨屑病”仍然是影响关节置换寿命的难题^[5-8]。因此，研究“少磨损、低危害”的人工关节具有重要的意义。

在所有生物医用材料中，金属材料的应用最早，在目前临床中应用也最为广泛。金属材料作为生物医用材料主要用来修复骨骼、关节、牙齿及血管等方面。最初采用具有一定抗腐蚀性能的不锈钢，以后又发展了 Co2Cr 合金。20 世纪 40 年代钛合金被引入生物医学领域，并发现对人体无任何不良反应，50 年代这一发现进一步被证实，60 年代后钛作为外科植入材料得到了广泛的研究、发展和应用。

生物医用材料的耐蚀性对于外科植人物是非常重要的，Williams 在《外科植入器械的生物相容性》一书中指出：“外科植入材料发展的历史基本是一部寻找人体中应用的能够耐腐蚀的材料的史话。”这是因为某些材料的力学性能在一般环境中本来是足够的，然而在人体中，腐蚀可使其力学性能大幅度下降，耐磨性进一步恶化，以至于在人体内损坏，甚至失效。另外，耐蚀性又是构成材料与人体生物相容性的基础之一，因此，生物医用材料在人体中具有优良的耐蚀性是非常重要的。

钛的耐腐蚀性好、稳定性高，并且与人体长期接触也不影响其本质，因此不会造成人的过敏，同时它也是唯一对人类植物神经和味觉没有影响的金属，又被人们称为“亲生物金属”。钛在 20 世纪 40 年代首次被 Bothe、Beaton 和 Davenport 用于医学领域，但在以后的 30 年里，钛和钛合金的研究与开发进展缓慢，原因是当时不锈钢和 Co-Cr 合金作为骨代替材料已非常盛行^[9]。随后不锈钢因其在生理环境中耐腐蚀性差而逐渐被淘汰^[10,11]，医用钴基合金虽然解决了耐蚀、耐磨和表面稳定等问题，但由于磨损腐蚀造成的 Co、Ni 等离子溶出，使人工髋关节松动率较高，并且 Co、Ni、Cr 还可能使皮肤过敏，其中以 Co 最为严重^[12]。与 Co-Cr 合金相比，钛合金具有比强度高、力学强度高、耐腐蚀性强、弹性模量和密度低、易加工成型，不会产生过敏，而且钛合金表面的 TiO₂ 氧化膜使它们在金属材料中拥有最好的生物相容性等优点，是一种理想的医用植入材料^[13]。近年来，钛合金以其良好的生物相容性、与骨组织相近的弹性模量

及在生物环境下优良的抗腐蚀性,在临床得到了广泛的应用,对 Co-Cr 合金、不锈钢在临床应用中的主导地位提出了严重的挑战,并有逐步取代 Co-Cr 合金、不锈钢内植入物的趋势^[14,15]。

自从 20 世纪 60 年代 Branemark 将钛合金用作口腔种植体后,钛合金便结束了单一作为航天材料的历史,开始在生物医用材料领域得到广泛的发展和应用。尤其是 β 钛合金具有与人骨近似的弹性模量、优异的生物相容性及在生物体环境下优良的耐蚀性等,近年来在临床上得到了越来越广泛的应用,极大地促进了钛合金的研究和发展。医用钛合金的发展可分为 3 个阶段,首先是以工业纯钛和 Ti6Al4V 合金为代表的第一阶段,第二个阶段是以 Ti5Al15Fe 和 Ti6Al7Nb 为代表的新型 $\alpha+\beta$ 型合金,现在则进入了开发与研制具有更好生物相容性和更低弹性模量钛合金的第三阶段,即 β 钛合金阶段。

目前,在矫形外科领域应用最为广泛的是 Ti6Al4V 合金,又称 TC4 钛合金,具有很高的耐蚀性、很好的生物相容性、较高的机械强度和较好的加工性能,因此被广泛用作外科修复材料^[16,17]。钛及其合金在交变载荷作用下具有很高的疲劳强度,在制造内骨定位器,外、内假体时特别重要,因为这种假体往往要承受交变载荷的作用。钛及其合金具有出色的生物相容性主要归功于表面附着的氧化层。钛表面氧化层的主要优点是:① TiO₂ 具有较低的固有剧毒性;② TiO₂ 在水中的溶解度很低;③ TiO₂ 与生物分子的反应活性很低,接近化学惰性;④ 过氧化物化学现象具有明显的抗炎作用。但是,医学专家与材料学家们通过对钛合金的研究发现,Ti6Al4V 合金存在许多它自身难以克服的缺点,主要表现在三个方面:

第一,该合金中含有的钒、铝元素有对人体不利的影晌,其中元素 V 能引起慢性炎症,而 Al 离子与无机磷结合,导致体内磷缺乏,可能会诱发老年痴呆症,所以合金元素在人体中释放出来后可能会带来潜在的危害^[15,18]。

第二,耐磨损性能不够好。Ti6Al4V 合金由于具有低的塑性剪切抗力和较差加工硬化性能,导致其摩擦磨损性能差;同时,钛合金表面的 TiO₂ 氧化膜易于剥落,对亚表层起不到很好的保护作用。虽然在正常条件下,钛合金的表面会生成一种十分稳定而连续的、结合牢固的氧化物钝化膜,因此通常具有良好的耐蚀性能,但由于人体环境的复杂性,在外力和体液的侵蚀下,表面钝化膜有可能被剥离、溶解,因此,在使用过程中仍会有物质释放到组织中。另外,钛合金的摩擦系数大,耐磨损性能差,导致其植入后因磨损而产生大量的 Ti、Al 和 V 碎屑,引起无菌松动,最终导致关节置换失败^[19]。

第三,生物活性尚不理想。钛合金是一种生物惰性材料,其结构和性质与骨组织相差很大,通常不能像生物活性材料那样与宿主骨形成化学键性结合,即新

生骨将直接在种植体表面形成,随后直接长入种植体内;而且,由于钛合金与骨组织的弹性模量相差悬殊,植入体生物力学相容性欠佳,易产生应力集中和骨吸收等不良后果^[20]。

对于 Ti6Al4V 合金,目前对它的生物相容性有以下两种不同的看法:

第一,尽管钛合金具有良好的生物相容性和耐腐蚀性,但是如果钛通过钝化溶解或磨损过程释放到组织中,可能会引起不同的组织反应。比较温和的反应可能是引起周围组织的褪色,而严重的反应则是引起发炎反应而产生疼痛,甚至由于骨质溶解导致关节松动。

第二,如果在组织中出现了钛合金颗粒,其中的铝和钒也必然会出现,但是它们的生理性能与钛迥然不同。虽然有人提出通过改善钛合金中的其他成分可能会获得更好的耐腐蚀性能和生物相容性,但是通过对几种钛合金的研究并没有得出足够的证据可以支持这种观点。

在正常的生理学条件下,不考虑磨损等其他因素,钛合金不会被破坏。但是,即使在这种情况下,仍然有一些材料会通过钝化溶解到组织中,随后金属离子和蛋白质混合物可能会导致组织病变,因此材料的钝化腐蚀速率和腐蚀行为一样重要。学者们对钛合金的腐蚀行为进行了大量的研究,采用的极限电位都在 2 000 mV 以下,并采用无空气流动的电解液,在这种情况下钛合金也会产生破坏。研究发现,磨损并不是引起植入体短期失效的主要原因,而其短期失效的主要原因是感染、关节松动和断裂。但是,磨损后的磨粒将诱导组织发炎,导致关节的无菌性松动,因此磨损是假体长期失效的主要原因。

M. A. Khan 等^[21]研究了 Ti6Al4V 合金和两种新型的钛合金——Ti6Al7Nb 和 Ti13Nb13Zr 的耐腐蚀性,实验中采用了更高的极限电位,在 0~5 000 mV 范围内进行,并且在电解液中加入了氧使之更接近于生理学环境,用 pH 值为 5、7.4 和 9 的磷酸盐缓冲溶液,并考虑了腐蚀对磨损的影响,因此在试验中采用了滑动磨损。研究发现,尽管纯钛和近 β 相的 Ti13Nb13Zr 以及 β 相的 Ti15Mo 合金具有最佳的耐腐蚀性能,但是 $\alpha + \beta$ 相的 Ti6Al4V 合金和 Ti6Al7Nb 将耐腐蚀性能和耐磨损性能结合得最好。

金属材料植入人体后,与骨组织结合的方式可分为三类:第一种是形态固定(morphological fixation),为生物惰性材料与骨组织的机械嵌合,其应力传递是不连续的;第二种是生物固定(biological fixation),为生物惰性多孔材料与骨组织的机械嵌合与表面交联,其应力传递也是不连续的;第三种是骨键结合(bone bonding),又称生物活性结合(bioactive fixation),是具有生物活性的材料与骨组织之间无软组织中介的、光学显微镜水平下的直接接触,其应力传递是连续的,是需长期存在体内的植入物的最佳结合模式。

为了提高医用钛合金的各种性能,可以从两方面入手:一是从材料本体着手,如前所述开发各种性能优异的新型钛合金;二是从材料的表面入手,采用各种表面处理的方法对钛合金进行表面改性,从而使其更适合于医学应用的要求。对钛合金进行表面改性,既保持了钛合金作为基体材料的一系列品质,又使得钛合金的综合性能获得大幅度的改善,因此,近年来成为医用钛合金领域的研究热点。随着离子注入、等离子喷涂、化学镀、离子镀、PVD、CVD、微弧氧化、激光熔敷等技术的发展,可以在钛合金表面形成耐磨、耐蚀的 TiN、TiC、DLC、TiO₂ 等陶瓷涂层,提高表面的耐磨性和耐腐蚀性,也可以在表面形成 HA、BG 等生物活性涂层,还可以防止钛合金中的 V、Al 离子在生理环境中的释放,进一步提高材料的生物相容性。因此,研究钛合金的表面改性技术,制备具有耐磨、耐蚀性能的金属陶瓷,并研究其在生理环境下的生物摩擦学性能,对于发展高性能的人工关节,提高钛合金人工关节的使用寿命,揭示其润滑机理,进一步提高人工关节置换的稳定性和可靠性具有重要意义。

1.2 钛合金人工关节材料的生物表面改性研究进展

在生物医用金属材料中,钛合金凭借其优良的生物相容性、耐腐蚀性、综合力学性能和工艺性能逐渐成为牙种植体、骨创伤产品以及人工关节等人体硬组织替代物和修复物的首选材料。其中以 Ti6Al4V 为代表的钛合金以其优异的生物相容性、良好的耐腐蚀性和具有与人体骨骼相接近的弹性模量得到了越来越广泛的应用,广泛用于人工关节和医疗器械^[16,17,22,23]。但是,由于钛合金具有低的塑性剪切抗力和加工硬化性能,表面的氧化膜 TiO₂ 易于剥落而导致其亚表层不能得到有效的保护以及空气中的溶氧导致材料的脆化,这些都使钛合金的力学性能相对弱化,耐磨性大大低于不锈钢和钴铬钼合金,限制了钛合金人工关节的使用寿命^[24]。为克服 Ti6Al4V 合金存在的种种缺陷,近年来人们一直致力于研究开发具有更佳综合性能的医用钛合金,并取得一些进展。欧洲和日本相继开发了 Ti6Al7Nb、Ti5Al3Mo4Zr 等一系列具有更高强度和生物相容性更为优越的 β 钛合金;与此同时,美国也开发出了 Ti12Mo6Zr2Fe、Ti15Mo 等五种弹性模量和综合性能较好的 β 钛合金推荐到医学领域中应用^[25]。但是,新型钛合金的开发不但是一个漫长的过程,而且所有开发的钛合金都没有从根本上解决钛合金耐磨性差的问题,因此对于钛合金在生物医学领域的广泛应用特别是在人工关节领域的应用基本上还是无能为力。由于 Ti6Al4V 合金占已应用钛合金材料的 90% 以上,而钛合金表面改性可以极大地提高材料的强度和力学性能,并且能显著提高材料的耐磨性,因此对钛合金的表面改性具有重大的意义,

引起了人们的广泛研究。

1.2.1 微弧氧化

微弧氧化(micro-arc oxidation, MAO)技术,又称等离子氧化技术,是一种新兴的材料表面陶瓷化技术。20世纪30年代初,A. Güntherschulze 和 H. Betz 第一次报道了在高压电场下浸在液体里的金属,其表面会发生火花放电现象,而且火花对氧化膜具有破坏作用。后来利用该现象可制成氧化膜,最初应用于镁合金防腐,该技术称为阳极火花沉积、火花放电阳极氧化和微弧氧化,随着时间的推移,都趋向称为微弧氧化或微等离子体氧化。

微弧氧化技术是在阳极氧化技术的基础上发展起来的,但两者的膜层的形成机理有很大不同,并由此导致它们的制备工艺和膜层性能的区别。微弧氧化技术在制备中使用较高电压,完全超出了阳极氧化的范围,将制备操作区域由 Faraday(法拉第)区引入到高压放电区域。在微弧氧化过程中,化学氧化、电化学氧化和等离子氧化作用同时存在,陶瓷氧化膜的形成过程非常复杂,所以研究难度较常规氧化困难,至今还没有一个全面而合理的模型对它进行描述。

微弧氧化在氧化过程中,由于击穿形成的放电通道可使硬组织植入材料朝内生,因此可望较好地改善与新生骨的机械啮合。钛表面微弧氧化后形成的 TiO_2 薄膜生物活性相对较差,钙、磷是人体硬组织的基本成分,为促进骨生长,可考虑在微弧氧化电解液中引入钙、磷离子。富含钙、磷的 TiO_2 薄膜,可望有效地提高生物相容性和骨诱导性,缩短愈合时间。

1.2.2 离子注入

离子注入技术是把金属、合金和陶瓷等材料放在离子注入机的真空靶室中,通过加高电压,把所需元素的离子注入工件表层的一种工艺。20世纪70年代以后,离子注入逐渐发展成为一种新颖有效的材料表面改性方法,可以精确控制材料表面和界面特性,已经广泛应用于半导体材料、金属材料、磁性材料、陶瓷材料、绝缘材料和高分子材料等方面的改性,并且在改善材料表面的抗摩擦、抗疲劳和抗腐蚀等方面已经取得了很大的成果。

随着离子注入技术的发展,特别是当人们发现钛合金、不锈钢等生物医学材料经过碳、氮等离子体的注入后能显著改善材料的表面硬度、耐磨性和耐腐蚀性后,离子注入技术逐渐被引入到了生物医学领域。由于离子注入可以显著改善钛合金耐磨性差这一致命的弱点,因此近20年来关于钛合金的离子注入改性研究已经成为研究的热点,并且取得了一系列可喜的成果。

但是,离子注入层非常薄,通常为几十纳米,一旦注入层被破坏后,基体将直

接暴露并参与摩擦,这对钛合金非常不利。因此,钛合金离子注入后在轻微的摩擦磨损条件下将极大地改善材料的表面性能,但是在较为苛刻的环境下,尤其是作为主要承载件的使用上,钛合金的离子注入将面临着巨大的考验。因此,选择适当的表面改性工艺,对钛合金改善性能后,在最后一道工艺采用离子注入进行表面优化,可能是离子注入在钛合金表面处理上的最大贡献。

1.2.3 等离子喷涂

随着当代科学技术的发展,热喷涂技术已经成为一项综合性的高技术。它不仅是表面工程技术的一个重要组成部分,而且将成为直接制造具有特殊性能、特殊形状的零部件和产品的工艺技术手段。热喷涂技术是一种复合技术,它利用各种不同热源,将欲喷涂的各种材料如金属、合金、陶瓷、塑料及其各类复合材料加热至熔化或熔融状态,借助气流高速雾化形成“微粒雾流”沉积在已经预处理的工件表面形成堆积状,与基体紧密结合的涂层,称之为喷涂层。而将某些喷涂层在喷涂的同时或随后进行重熔处理形成的冶金结合特征的涂层称之为喷熔层或重熔层。

等离子喷涂(plasma spraying)是热喷涂的一种,是将金属或非金属粉末送入刚性非转移型等离子弧焰流中加热到熔化状态,并随等离子焰流高速喷射并沉积到预先经过处理过的工件表面上,从而形成一种具有特殊性能的涂层。等离子喷涂时的焰流温度高,能量集中,能熔化在高温下不发生分解的各种高温粉末材料,可以获得各种性能的涂层。等离子喷涂得到的涂层平整光滑,可以精确控制厚度。涂层空隙率低,结合度高,涂层空隙率可控制在 $1\% \sim 10\%$,结合强度可达 $60 \sim 70 \text{ N/mm}^2$,涂层氧化物和杂质含量少,对工件的热变形影响小,基体组织不会发生变化。

Ti6Al4V合金表面喷涂羟基磷灰石涂层被认为是在整形外科和牙科领域中最有希望的生物植入材料,这种材料具有优异的生物相容性和良好的力学性能。全髋关节和牙科植入的临床实验表明,金属Ti6Al4V合金表面喷涂羟基磷灰石涂层能得到满意的结果,因为在涂层表面能形成新生骨。对磷酸钙生物陶瓷和含有质量分数低于60%的生物玻璃的生物活性研究发现,其生物活性比纯HA要好。在人体体液中,生物玻璃要经历整个生物学过程,包括生物溶解和生物降解,磷灰石结晶沉淀,并最终在植入体表面形成骨组织。为了提高HA的生物活性并保持足够的结合强度,许多学者在Ti6Al4V合金表面进行了一系列的HA/BG组分涂层的研究,其得到的涂层的结合强度可以满足植入的要求。在随后的人体体液中发现,Ti6Al4V合金表面的纯羟基磷灰石的结合强度减少了40%,而BG涂层在湿润度低的环境下保持稳定,而在湿润度高的环境下结合

强度也损失了 40%。而 HA/BG 混合涂层则在两种成分下都要好于单一的 HA 涂层和 BG 涂层。

等离子喷涂在表面形成耐磨涂层,可以有效地提高钛合金表面性能。另外,通过表面形成具有生物相容性的 HA 涂层和生物玻璃,可以提高材料的生物活性。研究等离子喷涂,在钛合金表面形成 HA,提高表面的生物活性并保持足够的结合强度,防止材料的表面脆性,是一个巨大的挑战。

1.2.4 阳极氧化技术

在钛合金表面阳极氧化可以制备出二氧化钛陶瓷,而二氧化钛是一种重要的无机功能材料,具有密度低、黏附力强、熔点高、硬度高等一些优点,在光催化、传感器、光电解等诸多领域具有很好的应用。自 20 世纪 70 年代钛合金微弧氧化成为研究热点以来,二氧化钛以其良好的生物相容性和优异的力学性能开始得到广泛的关注,尤其是近 20 年来,随着以钛合金为代表的新型人工关节材料的发展,二氧化钛在生物医学的潜在应用引起了人们的重视^[26-29]。作为纳米二氧化钛的一种存在形式,二氧化钛纳米管能够提供纳米二氧化钛所具有的一些特性,其纳米管管径尺寸和管长将对其生物相容性、耐腐蚀性、生物摩擦性能产生重要的影响^[30];同时体内外试验证实,二氧化钛纳米管可以诱导羟基磷灰石在其表面沉积,加强界面的结合强度,从而能促进成骨细胞在其表面黏附、生长^[31]。因此在医用钛表面制备二氧化钛纳米管层,可望进一步改进钛合金材料的综合性能,为获取“少磨损、低危害”新型钛合金植入体奠定摩擦学理论和技术基础。

二氧化钛纳米管是 21 世纪初被发现的,在吸取前人采用阳极氧化制备二氧化钛多孔膜的经验后,美国宾夕法尼亚州立大学 C. Grimes 教授领导的科研小组于 2001 年首次在中低电压下用含有氢氟酸的电解液成功制备出了二氧化钛纳米管阵列。自此以后,二氧化钛纳米管的制备和表征成了研究热点,广大科技工作者相继采用多孔阳极氧化模板沉淀法、有机模板溶胶凝胶法、诱导生长法以及水热合成法制备出了二氧化钛纳米管。在诸多方法中,多孔阳极氧化模板沉淀法、有机模板溶胶凝胶法、诱导生长法以及水热合成法制备出的二氧化钛纳米管管径与管长均比较有限,且形状复杂难于控制,因此,目前在钛合金表面制备二氧化钛纳米管主要是阳极氧化法。在不同电解液中,钛合金的阳极氧化被广泛研究,为在钛合金表面得到致密或多孔的二氧化钛膜以达到优化性能的目的。钛合金表面二氧化钛纳米管的制备受到受诸多因素制约,研究表明,改变阳极氧化电压、电解液体系、电解液的酸度以及氧化时间和电解槽温度等实验参数,对二氧化钛纳米管的形貌和尺寸均有一定的影响^[32-34]。由于电化学的影响参数

众多,且形成纳米管的机理尚不明确,因此很难控制纳米管的形貌。

采用阳极氧化法制得二氧化钛纳米管阵列在金属钛基底上的形成机理非常复杂,目前人们只能通过研究阳极氧化过程中电流—时间关系曲线来推测其形成过程。人们一般认为,在含氟酸性介质中,二氧化钛纳米管阵列的氧化过程与铝的氧化过程相似,整个氧化过程大致经历了三个阶段:阻挡层的形成阶段,多孔层的初始形成阶段,多孔层的稳定生长阶段。实际上,微孔的生长是孔底部的氧化层不断向钛基体推进的结果。当阻挡层向钛金属界面推进速度与孔底氧化层的溶解速度相等时,阻挡层的厚度将不再随孔的加深而变化;当孔底氧化层的生成与溶解速度相等时纳米管的长度将不再增加,从而达到动态平衡,这种平衡很大程度上取决于阳极氧化的电压。

钛合金的阳极氧化在近 10 年的时间里得到了一定的发展,通过阳极氧化法在钛合金表面制备二氧化钛纳米管已经被视为最有潜力的生物医学材料之一,但仍有以下不足:

① 制备大长径比的二氧化钛纳米管,特别是管径和管长尺寸可控的二氧化钛纳米管仍有一定的难度。

② 钛合金在有机溶剂中的阳极氧化机理仍不完善,二氧化钛纳米管的生长机制依然存在争议。

③ 钛合金表面二氧化钛纳米管的生物摩擦学性能研究太少,纳米管的减摩、降磨机理不够深入。

目前,关于二氧化钛纳米管在不同生理条件下的腐蚀行为、生物相容性、摩擦磨损性能都缺乏足够的研究。

1.2.5 表面渗元素技术

利用元素 N、O、C 及 B 对钛合金反应而形成坚硬的表面和扩散层,从而使基体材料具有较好的耐磨蚀性能。在金属表面上由于和相应元素进行反应而形成化合物,但在相邻接的金属层中,通过元素在基体金属表面的不同溶解度及扩散速度就可能形成具有不同厚度层的硬化区。

渗氮是一种有效的强化方法,在钛合金表面进行渗氮处理可以在表面形成坚硬的氮化钛,有效提高表面硬度,增加耐磨性。但是,由于氮化钛的生成热超过氧化钛的生成热,因此必须在完全脱氧的条件下进行渗氮处理。研究发现,钛和氮随时间按照抛物线规律进行表面反应,其渗氮速度随着渗氮时间的增加而降低。这是因为氮在外层的氮化钛中的扩散速度小于下面的钛固溶体区的扩散速度,因此不能形成很厚的氮化层。

通过对钛合金的渗氮研究发现,渗氮层的厚度随着温度的升高而增加,并且

在大约 850 °C 温度条件下经过 16~24 h 之后达到具有 HV 超过 3 000 MPa 硬度,厚度为 0.025~0.1 mm 的渗氮层,再延长渗氮时间基本上不会带来硬化深度的增加。另外,较高的温度会导致基体材料晶粒长大,并且由于受缺口应力集中及内应力作用的硬化边缘区引起可塑性降低。

在渗氮时表面可能形成不同的区域,如果氧含量不高,形成由氮化钛组成的外区,具有金黄色并且硬度为 17 000 MPa,但这种氮化层很薄,约为 5 μm 。在较低的氮化温度时或者继续进行高温加热时,氮就完全溶解到金属表面的钛固溶体里去了,氮化钛层就不再增加或者在某个热处理工序中消失。因此,在发现氮化钛层时, α 钛固溶体已经溶解到氮中去了,这层也具有很高的硬度,但是心部硬度降低。在 $\alpha+\beta$ 双相钛合金渗氮条件下,由于氮在 α 钛固溶体和 β 钛固溶体中的溶解度及扩散速度不同而使其扩散区的层厚波动。在质量分数为 30%~100% NaCN 的氰盐浴槽中进行钛的表面硬化处理时,于 800 °C 条件下经过 2 h 的表面硬化可以达到 HV 接近 6 000 MPa(约 HRC60)。在用渗氮钛合金进行的磨损实验中发现,与没有进行渗氮处理的钛合金相比改进了其磨损特征,在通常的实验条件及润滑条件下,渗氮钛合金具有满意的摩擦学性能。但是,在剧烈苛刻条件下,很薄的渗氮层可能随时被剥蚀掉,或者在压应力或冲击应力作用下表层剥落。由于具有足够厚度的渗氮层才能有效地改进基体材料的耐磨损性能,因此如何改进渗氮工艺和渗氮方法,提高渗氮层厚度依然是钛合金渗氮需要进一步研究的重要课题。

渗碳热处理是机械制造业中历史最悠久、应用最广泛的化学热处理方法,在钢铁热处理理论与实践占有十分重要的地位。传统的渗碳技术用于提高钢铁材料的表面强度,早已被普遍使用并获得成功。综观世界工业技术发展史,钢铁等材料的渗碳技术的发展取得了长足的进步,由最早的固体渗碳发展为气体渗碳,又发展为真空渗碳,又在向等离子渗碳发展。其中钢铁等材料气体渗碳的发展经历过两次飞跃:一次是从炉气碳势的不可控到炉气碳势可控,即通常所说的可控气氛渗碳;另一次是炉气碳势可控到渗碳件表面碳浓度和渗层中的碳浓度分布可控。与钢铁材料不同,钛和碳能形成具有较高硬度的稳定的碳化物,因此对于钛合金表面进行渗碳处理可以有效提高钛合金表面性能。在钛合金表面渗碳时, β 钛和碳之间的碳化层的增长是由碳化层中的钛的扩散速度来决定。碳在 α 钛中的溶解度小,在 850 °C 时总计为 0.3%,而在 600 °C 时大约降到 0.1%。由于碳在钛中的溶解度小,所以基本上只能通过碳化钛层及其沉积层来达到表面硬化的目的。在脱氧或者脱碳条件下,在木炭中渗碳时可能形成一层薄的碳化钛层,其硬度为 32 000 MPa,符合碳化钛的硬度。而渗碳层的深度大于在同等条件下渗氮层的深度。采用气体渗碳剂可能形成特别硬而黏结性能良