Vol. 44, No. 9

JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

September, 2016

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI: 10.14062/j.issn.0454-5648.2016.09.17

三乙醇胺浓度对 HA/TiO2 梯度复合涂层性能的影响

赵 磊,黄 哲,邵慧萍,崔倩月,张 乐,任向远

(北京科技大学新材料技术研究院,北京 100083)

摘 要:研究了不同三乙醇胺浓度悬浮液对电泳沉积法制备的 HA/TiO₂梯度复合涂层性能的影响,并分析了悬浮液中三乙醇 胺的分散机理。研究表明:当悬浮液中三乙醇胺(简称 TEA)的浓度为 30 mL/L 时,悬浮液中 HA/TiO₂ 的平均粒径最人(24.47 nm), Zeta 电位最高(67.7 mV),说明此时悬浮液的稳定性最高,此时 HA/TiO₂梯度复合涂层表面形貌均匀,而且没有团聚和裂纹出 现,其厚度均匀,大约在 25 μm 左右;涂层 Ca 与 P 的元素原子比为 1.76,与人体骨中的钙磷比十分接近;涂层在模拟体液 中浸泡 1 h 后,腐蚀电位最高(37.88 mV),腐蚀电流密度最小(0.21 mA/cm²),说明此时涂层的耐腐蚀性最好;当悬浮液中三乙 醇胺浓度为 30 mL/L 时,涂层结合强度最高,拉伸法测得此时 HA/TiO₂梯度复合涂层的结合力达到 8.85 MPa。

关键词:电泳沉积;三乙醇胺;双电层;羟基磷灰石
中图分类号:O482 文献标志码:A 文章编号:0454-5648(2016)09-0000-08
网络出版时间: 网络出版地址:

Effect of TEA Contents on HA/TiO₂ Composite Coating by Electrophoretic Deposition

ZHAO Lei, HUANG Zhe, SHAO Huiping, CUL Qianyue, ZHANG Le, REN Xiangyuan (Institute for Advanced Materials & Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The effect of concentration of triethanolamine (TEA) on the HA/TiO₂ composite coating was investigated *via* the electrophoretic deposition. The dispersive mechanism of TEA in the suspension was also analyzed. The results show that the average particle size of HA/TiO₂ nanoparticles is 24.5 nm and the Zeta potential on the particle surface is 67.7 mV at the concentration of TEA of 30 mL/L in the suspension, illustrating the optimum stability of suspension. The microtopography of the HA/TiO₂ composite coating is uniform without agglomeration and cracks, the atomic ratio of Ca and P is 1.76, which is similar to that in the human bone. The thinkness of the HA/TiO₂ composite coating is approximately 25 µm. The corrosion potential of the HA/TiO₂ composite coating immersed in simulated body fluids (SBF) for 1 h is 37.88 mV, and the corrosion current density is 0.21 mA/cm², showing the optimum corrosion resistance of the HA/TiO₂ composite coating. Also, the maximum adhesion strength is 8.85 MPa at the concentration of TEA of 30 mL/L.

Keywords: electrophoretic deposition; triethanolamine; electrical double layer; hydroxyapatite

羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HA 或 HAP)化学 分子式为 Cano(PO4)₆(OH)₂,是人体骨骼的主要无机 成分。纳米级 HA 具有良好的生物活性和生物相容 性以及诱导骨生长能力,能诱发新骨生长,因而成 为广泛应用的植骨代用品^[1]。然而 HA 脆性大、强 度低,抗折强度和断裂韧性指标均低于人工致密骨, 因而限制了它在人体负重部位的应用^[2-3]。因此通常

收稿日期: 2010-00-00。 修订日期: 2010-00-00。 基金项目: 第一作者: 通信作者: 将 HA 以涂层的形式涂覆到钛合金、不锈钢等金属的表面制备成兼有金属良好的机械性能和 HA 良好 生物活性复合材料^[4]。

HA 生物涂层制备方法有溶胶凝胶法、等离子 喷涂法、电化学沉积法等^[5-6]。溶胶凝胶法(Sol-gel) 优点在于不需要高真空和高温,可用于制备较宽尺 寸的基体薄膜等,但此种方法在制备涂层过程中,

Received date: 2010–10–00. Revised date: 2010–00–00. First author: E-mail: Correspondent author: E-mail: 磷灰石中的碳酸盐含量会增加,从而导致结晶度降低并改变化学溶解过程中的晶格参数。离子喷涂法 (Plasma spraying)虽是目前制造金属基体生物医用涂层最常用的方法之一,具有较高的沉积速率和较低的成本,且涂层与基体结合强度高,但等离子喷涂工艺喷涂时,高温将使 HA 发生非晶化、分解变性,HA 的羟基丧失会改变其原有成分、晶格结构和生物活性。电化学沉积法(Electrolytic deposition)虽然能实现与某些有机物制备复合涂层,但该方法也会因为钙磷盐的电化学沉积,结晶过程而容易产生晶粒间结合疏松,致使涂层力学性能不足^[7-9]。

电泳沉积(EPD)是电泳和沉积 2 个过程的联合, 是悬浮液中荷电的固体微粒在电场作用下发生定向 移动并在电极表面形成沉积层的过程^[10]。电泳沉积 制备涂层的方法具有操作简便、成本低、可在复杂 形状物体表面制备涂层等优点^[11-12]。电泳沉积制备 HA 生物涂层,在烧结过程中不需要过高的温度, 这就避免了等离子喷涂法中遇到的羟基磷灰石在高 温下分解变性的问题,同时也避免了溶胶-凝胶法中 结晶度降低的问题。而电泳沉积中用的有机溶剂, 相比于以水作为溶剂的电化学沉积法,沉积过程中 很大程度减少了电子的得失和无机化学反应,制备 涂层的环境更加稳定,因此制备的涂层致密性更好, 性能也更高^[11]。

由于钛合金和 HA 生物陶瓷是 2 种性质差异较 大的材料,两者的热膨胀系数相差较大^[A3],因此导 致了电泳沉积制备的 HA 生物涂层结合力不高。悬 浮液的稳定性是影响 HA/TiO₂ 复合涂层性能重要 因素之一。若水作为溶剂制备 HA 悬浮液,在电泳 沉积过程中,作为阴极的钛 奇金基体附近就会产 生大量气泡,这大大影响了涂层沉积效果。为使 沉积制得的 HA/TiO₂ 复合涂层形貌均匀,选择有 机醇类作为溶剂。由于醇类会发生如下的自身电 离反应^[14]

RCH2OH+RCH2OH=RCH2OH2⁺+RCH2O⁻(1) 急浮液中溶剂电离生成的 RCH2OH2⁺会通过氢 键作用匀纳米 HA 的 P—OH 基团结合,吸附在 HA 胶体颗粒的表面,从而促进悬浮液的稳定性^[15]。当 溶剂的分子量越小,溶剂与电离反应(1)所产生的 RCH2OH2⁺的溶解交互作用会增强。溶剂分子量变大 时,溶剂与电离反应(1)所产生的 RCH2OH2⁺的溶解 交互作用变小,因此,在分子量大的溶剂中,会有 更多的 RCH2OH2⁺脱离与溶剂分子的作用,通过氢 键的作用与纳米 HA 的 P—OH 基团结合,从而使悬 浮液的稳定性提高^[16]。因此,选择分子量相对较大的正丁醇作为溶剂。

由于悬浮液中分散的胶体颗粒之间存在着范德 华吸引力(van der Waals force),所以它总趋向于聚 沉^[17]。聚沉过程是自发的,再加上重力作用,悬浮 液中纳米 HA 颗粒的聚沉现象加剧,极大影响了悬 浮液稳定性。在悬浮液中添加三乙醇胺(TEA)作为 分散剂,可以通过氢键的作用与 HA 的 P—OH 基团 结合,吸附在 HA 颗粒的表面(见图 1),增大颗粒的 有效半径。根据 DLVO 理论(由 Derjguin、Landau、 Verwey 和 Overbeek 提出的关于胶体稳定性的理 论),胶体的稳定性由颗粒之间 van der Waals 吸力位 能 E_A 和静电斥力位能(Electrostatic repulsion) E_R 之 和来确定^[16]:

E=E_A+E_R (2)
 当胶体颗粒半径增大时,会导致悬浮液中胶体
 颗粒的静电斥力位能 E_R 增大,降低了颗粒聚沉倾
 向,从而起到提高悬浮液稳定性的作用。

以正不需为溶剂制备 HA/TiO₂ 悬浮液,研究了 分散剂三乙醇胺(TEA)的分散机理及其添加量对 HA/TiO₂复合梯度涂层的形貌、性能的影响。



图 1 三乙醇胺通过氢键作用吸附在纳米 HA 颗粒表面示意 图^[16]

Fig. 1 Schematic representation of triethanolamine adsorption on HA nanoparticles by hydrogen bonding with P— OH groups

1 实验

1.1 钛合金试样的预处理

纳米 HA 与 TiO₂的粒径均为20 nm。将 φ20 mm× 5 mm 的钛钼合金试样用金相砂纸打磨后抛光,用 丙酮超声清洗 30 min,再用去离子水冲洗;将试 样用 4%HF+5 mol/LHNO₃的混合酸浸泡 3 min,可 去除钛合金表面的氧化膜,氢氟酸对钛合金试样 表面有活化作用。然后用水冲洗干净以备电泳沉 积使用。

1.2 电泳沉积

为了制备出梯度 HA/TiO₂复合涂层,以正丁醇 作溶剂,将 HA 和 TiO₂纳米粉按表 1 所示比例配制 不同纳米 HA 和 TiO₂含量的悬浮液。以钛合金基体 作为阴极进行电泳沉积,当悬浮液 pH 值小于 4 时, 羟基磷灰石粉末会转变为其它可溶解性的磷酸钙 盐,因此滴加 4%的稀 HCl 调节悬浮液的 pH 值为 5.5~6.5^[11]。加入三乙醇胺作为分散剂,超声分散 1 h。 为分析三乙醇胺添加量对涂层的影响,加入不同量 三乙醇胺分别配制悬浮液,如表 2 所示。

- 表 1 正丁醇为 100 mL 时梯度 HA/TiO₂ 复合涂层悬浮液的 组成
- Table 1Preparation of suspension for hydroxyapatite
/TiO2 graded composite coatings in 100 mL
N-butyl alcohol

Powders	Mass/g				
	1	2	3	4	
HA	0.75	1.25	1.75	2.00	
TiO ₂	1.25	0.75	0.25	0.00	

表 2 悬浮液中不同三乙醇胺的浓度(体积分数) / Table 2 Concentration of triethanolamine(TEA) / in

suspension	S		SV.
Sample No.	а	b	c d
$Concentration/(mL \cdot L^{-1})$	0	20	40

以不锈钢片为阳极、预处理好的钛合金试样为 阴极,电极间距 10 mm,沉积电压设为 30 V。每个 试样在 1~4 号悬浮液中依次进行沉积,每步沉积时 间为 90 s。将沉积好的涂层放置在真空干燥箱中干 燥 12 h。为了提高涂层的致密性,使涂层与钛合金 基体之间有更高的结合强度,需要将干燥好的涂层 放在管式炉中进环烧结,用高纯氩气作为保护气(纯 度≥99,99%),升温速率设为 5 ℃/min,烧结温度设 为 850℃,保温时间设为 2 h。

1.3 样品表征

用 Malvern Zeta Sizer ZEN3690 型粒度分析仪 进行 HA/TiO₂ 悬浮液的粒径分析以及 Zeta 电位测 试。用 Zeiss Supra55VP 型扫描电子显微镜分析涂层 的表面形貌、涂层厚度以及涂层表面元素的能谱。 用 CHI760D 电化学测试仪,通过极化曲线分析涂 层的抗腐蚀性能。用 WDW3200 微控电子万能实验 机对涂层和基体的结合强度进行测试。 2 结果与讨论

2

2.1 HA/TiO2悬浮液的稳定性

图 2 为不同浓度(体积分数)三乙醇胺悬浮液中 纳米 HA 的粒径分布曲线。由图 2 可以看出,三乙 醇胺的浓度为 0、20、30,40 mL/L 的悬浮液中胶体 颗粒的平均粒径大小依次为 293.4、98.22、24.47 和 49.68 nm。三乙醇胺浓度从 0 增加到 30 mL/L 时, 纳米 HA 颗粒的粒径减小,三乙醇胺的分散效果增 加,纳米 HA 颗粒的团聚减少。



不同浓度三乙醇胺悬浮液中纳米 HA 粒径分布曲线 Size distribution of hydroxyapatite nanoparticles in suspension with different concentration of triethanolamine

图 3 和图 4 分别为不同含量三乙醇胺与纳米 HA 的 Zeta 电位 3 次测量值和平均值关系曲线,从图 3 和图 4 可以看出,随着三乙醇胺浓度从 0 增加到 30 mL/L,悬浮液 Zeta 电位平均值从 26.6 mV 增加 到 67.7 mV,说明当悬浮液中三乙醇胺的浓度在 20 和 30 mL/L 时,悬浮液已处于稳定状态。



图 3 不同浓度三乙醇胺悬浮液中 Zeta 电位的测量值

Fig. 3 Zeta potential of nano Hydroxyapatite particles in suspension with different concentration of Triethanolamine



图 4 不同三乙醇胺浓度悬浮液中纳米 HA 的 Zeta 电位平均值

Fig. 4 Average Zeta potential of nano hydroxyapatite particles in suspension with different concentration of triethanolamine

当三乙醇胺浓度为 40 mL/L、胶体颗粒粒径为 49.68 nm 时,相应的悬浮液 Zeta 电位值也下降为 52.6 mV,这是由于在悬浮液中,三乙醇胺与溶剂正 丁醇之间发生如下电离反应^[18]:

C₄H₉OH+TEA=C₄H₉O⁻+H⁺TEA

带正电的 TEA 分子通过氢键作用吸附在颗粒 表面(图 1), 增大了 HA 颗粒表面电位, 使悬浮液稳 定性提高;另一方面,如图5所示,根据DLVO理 论^[16],胶体稳定性决定于颗粒之间的 van der Waals 吸力位能(van der Waals attraction)E₄和静电压力位 能(Electrostatic repulsion)ER之和,而HA颗粒表面 吸附的 TEA 分子可以增大颗粒双电层厚度, 使 HA 颗粒表面扩散层厚度增加, HA 颗粒之间扩散层重 叠的部分增大,不同颗粒的扩散是离子之间的静电 排斥力增大,这使得静电乐女位能 ER 增大,增大了 能量势垒 E_{max} ,胶体颗粒的动能无法克服这个能量 势垒,从而阻止了颗粒之间的相互吸附和团聚,也 就减小了 HA 颗粒聚沉的倾向, 增大了悬浮液稳定 性。而随着悬浮液中三乙醇胺浓度提高,会有更多 的三乙醇胺分子吸附在 HA 颗粒表面,颗粒表面扩 散层厚度增大,能量势垒 Emax 也随之增大,随着悬 浮液中XZ醇胺浓度从 0 增加到 30 mL/L, 悬浮液 稳定性不断提高。

图 6 为双电层结构的示意图^[17]。当三乙醇胺的 浓度增大到 40 mL/L 时,过量的 H⁺TEA 吸附在 HA 颗粒表面,形成扩散层,使扩散层的阳离子浓度增 加,扩散层与 Stern 层之间的静电吸引作用力增强, 使得双电层厚度收缩,导致能量势垒 *E*_{max} 降低,扩 散层对 HA 颗粒相互吸附和团聚的阻碍能力和 Zeta 电位下降,悬浮液的稳定性下降。





2.2 涂层的成分及形貌

(3)

图 7 为由不同浓度三乙醇胺悬浮液制备的 HA/TiO₂复合涂层的微观表面形貌SEM照片和能谱 (EDS)。从图 7 可以看出,三乙醇胺浓度为0 时的悬 浮液所制备的涂层表面,颗粒团聚现象严重;当三 乙醇胺浓度为 20 mL/L 时,涂层表面的团聚现象改 善,表面形貌也变得均匀;当三乙醇胺浓度增加到 30 mL/L 时,涂层表面形貌十分均匀,几乎没有颗 粒的团聚,而且涂层的致密性良好;当乙醇胺的浓 度增加到 40 mL/L 时,涂层表面重新出现了少量的 团聚,同时出现明显的裂纹。

从图 7 中 EDS 能谱可以看出,当悬浮液中三乙 醇胺的浓度为 0、20、30、40 mL/L 时,所制备的 HA/TiO₂复合涂层表面的 Ca、P 原子比依次为 1.65、 1.75、1.76 和 1.85。随着三乙醇胺浓度的升高,有 增加趋势。三乙醇胺的浓度低于 30 mL/L 时, Ca、 P 原子比都与人体骨中 Ca、P 元素比接近(约为 1.67)^[19],说明三乙醇胺的添加没有影响到涂层的钙 磷比,只对涂层的均匀性起到关键性的作用。



SEM image(g) and EDS spectra(h) of HA/TiO₂ composite coatings with 40 mL/L TEA 图 7 不同三乙醇胺浓度下 HA/TiO₂复合涂层表面形貌 SEM 照片及 EDS 能谱 Fig. 7 SEM images and EDS spectra of HA/TiO₂ composite coatings with different concentration of triethanolamine in suspension

图 8 未 HA/TiO₂ 复合涂层的截面 SEM 照片。 由图 8 可以看出,三乙醇胺浓度为 0 时,由其悬 浮液所制备出的涂层厚度均匀性较差,存在涂层 断层区域(图 8a 方框内)。当三乙醇胺浓度为 20、 30、40 mL/L 时,涂层厚度都在 25 µm 左右,而 且均匀性较好。另外,Zeta 电位对涂层形貌也有 较大影响。如果悬浮液中 HA 颗粒的 Zeta 电位 较低,颗粒之间就容易产生团聚,甚至产生孔隙 和裂纹;当 HA 颗粒的 Zeta 电位较高时,HA 颗 粒之间的静电排斥力较大,减少颗粒团聚,电泳 沉积得到的涂层也更加致密,不会有团聚现象产 生^[20]。

(a) Cross section SEM micrograph of HA/TiO2

coatings with 0 mL/L TEA

) Cross section SEM micrograph of HA/TiO2

coatings with 30 mL/L TEA

当三乙醇胺的浓度为 0 时,Zeta 电位只有 26.6 mV,悬浮液状态不稳定,颗粒聚沉现象十分严 重;三乙醇胺浓度为 20 和 30 mL/L 时,Zeta 电位分 别高达 61.5 和 67.7 mV(图 4)。三乙醇胺浓度为 30 mL/L 时,悬浮液处于稳定的状态,悬浮液中几 乎不存在聚沉现象,涂层表面均匀,也没有颗粒的 团聚产生;当乙醇胺的浓度增加到 40 mL/L 时,Zeta 电位下降到 52.6 mV,从图 2 的粒径分布可以看出, 此时悬浮液中颗粒平均粒径虽为 49.68 nm,但过量 的三乙醇胺会加剧电泳沉积后涂层在空气中的挥 发,导致涂层收缩量增大,这是导致涂层形貌出现 团聚和裂纹的主要原因。



(b) Cross section SEM micrograph of HA/TiO₂ coatings with 20 mL/L TEA



(d) Cross section SEM micrograph of HA/TiO₂ coatings with 30 mL/L TEA

图 8 不同三乙醇胺浓度下 HA/TiO2 复合涂层 SEM 截面形貌 SEM 照片

20 µm

20 µm

Fig. 8 Cross section SEM micrograph of HA/TiO₂ coatings with different concentration of triethanolamine

2.3 涂层性能测试

将 HA/TiO₂ 复合涂层试样在模拟体液(SBF)溶 液中浸泡 1 h 后,进行极化曲线测试。动电位测量 电化学参数为:扫描速率为 1 mV/s;扫描范围为 -0.5~0.5 V;延迟时间为 600 s。

图 9 为不同三乙醇胺浓度条件下,表面沉积了

HA/TiO₂ 复合涂层的钛合金试样在模拟体液(SBF) 中的极化曲线。其中,横坐标取为腐蚀电流(*i*corr)以 10 为底数的对数值(*lg i*corr)。从图 9 可以看出,随着 悬浮液中三乙醇胺的浓度从 0 增加到 30 mL/L,腐 蚀电位随之增大,腐蚀电流密度不断减小。当三乙 醇胺的浓度达到 40 mL/L 时,由于涂层表面产生了 明显裂纹,涂层腐蚀电位降低,腐蚀电流密度重新 增大,说明此时涂层的耐腐蚀性能相比于三乙醇胺 浓度为 30 mL/L 时有所降低。





表 3 为根据图 9 极化曲线,由 Tafel 外推法^[21] 所计算得出的不同三乙醇胺浓度条件下 HA/TiO₂复 合涂层的腐蚀电位和腐蚀电流密度。由表 3 可以看 出,悬浮液中三乙醇胺浓度为 30 mL/L 时,试样的 腐蚀电位最高(37.88 mV),同时腐蚀电流密度也最 小(0.21 mA/cm²),说明三乙醇胺浓度为 30 mL/L 时 涂层的耐腐蚀性能最好。当三乙醇胺浓度为 30 mL/L 时 ,悬浮液的 Zeta 电位最高, HA 颗粒分散良好, 几乎没有团聚现象,因此所制得的涂层表面形貌十 分均匀,致密度很高,这是 HA/TiO₂复合涂层具有 较高的耐腐蚀性能的主要原因。

- 表3 不同三乙醇胺浓度 HA/TiO₂复合涂层的腐蚀电位及腐 蚀电流密度
- Table 3Values of corrosion potential (E_{corr}) and current
density (i_{corr}) extracted from polarization curves
of HA/TiO2 composite coatings with different
concentration of triethanolamine

Concentrati	on/of TEA/ $(mL \cdot L^{-1})$	$E_{\rm corr}/{\rm mV}$	$i_{\rm corr}/({\rm mA}\cdot{\rm cm}^{-2})$
,X,		-187.05	3.19
$\langle \rangle$	20	-1.95	0.86
	30	37.88	0.21
	40	-88.87	1.33

图 10 为涂层与基体间的结合强度测试方法示 意图,使用拉伸法测试其结合强度。不同三乙醇 胺浓度条件下,HA/TiO₂ 复合涂层的结合力测试 结果如表 4 和图 11 所示,图 12 为不同三乙醇胺 浓度条件下 3 次测量结果的平均值。由图 12 可以 看出,未添加三乙醇胺的悬浮液所制得的涂层的 结合力(2.15 MPa)要明显小于添加了三乙醇胺涂 层的。而当悬浮液中三乙醇胺浓度为 30 mL/L 时, 涂层结合力达到最大值(8.85 MPa),这一结果相比 于文献[16,22-23]中的测试结果(4-6 MPa)明显提 高。主要原因在于钛合金和 HA 之间的热膨胀系 数相差较大,而 HA/TiO₂梯度复合涂层的结构改 善了涂层这一缺陷,使得涂层与基体间的结合强 度提高。



图 10 HA/TiO₂ 复合涂层与基体间结合强度测试方法示意图 Fig. 10 Schematic diagram of adhesion strength test for HAATIO₂ composite coating



Concentration of	Average of adhesion	Standard
$TEA/(mL \cdot L^{-1})$	strength/MPa	deviation/MPa
0	2.15	±1.98
20	7.34	±2.56
30	8.85	±2.72
40	6.8	±2.14



图 11 不同浓度三乙醇胺 HA/TiO₂ 复合涂层与基体间的结 合力

Fig. 11 Adhesion strength tests of HA/TiO₂ composite coatings with different concentration of triethanolamine



图 12 不同浓度三乙醇胺 HA/TiO₂ 复合涂层与基体间结合 力的平均值

- Fig. 12 Average adhesion strength tests of HA/TiO₂ composite coatings with different concentration of triethanolamine
- 3 结论

以正丁醇为溶剂、三乙醇胺(TEA)为分散剂制 备出稳定性良好的 HA/TiO₂ 悬浮液。悬浮液电离后 带正电的 TEA 分子通过氢键作用吸附在纳米颗粒 表面,增大了 HA 颗粒 Zeta 电位,从而使悬浮液稳 定性提高。

当悬浮液中三乙醇胺的浓度由 0 提高到 30 mL/L 时,悬浮液中纳米 HA 颗粒的粒度从 293.4 nm 减小 到了 24.47 nm,Zeta 电位从 26.6 mV 升高到 6% 7 mV; 当悬浮液中三乙醇胺浓度为 40 mL/L 时,悬浮液中 纳米 HA 颗粒粒度又提高到 49.68 nm,Zeta 电位降 到 52.6 mV,说明在三乙醇胺浓度为 30 mL/L 时, 悬浮液稳定性最好。

当悬浮液中三乙醇胶浓度为 30 mL/L 时, HA/TiO₂复合涂层形貌均匀、没有团聚和裂纹出现; 其表面 Ca 与 P 的元素原子摩尔比约为 1.76,与人 体骨也十分接近:涂层厚度均匀,约为 25 μm。 HA/TiO₂复合涂层在 SBF 溶液中浸泡后的耐腐蚀性 能最好,腐蚀电位最高和腐蚀电流密度最小,分别 为 37.88 mV 和 0.21 mA/cm²,此时涂层的结合力也 达到最高,为 8.85 MPa。

参考文献:

- CAPARRO C, GUILLEM-MARTI J, MOLMENEU M, et al. Mechanical properties and *in vitro* biological response to porous titanium alloys prepared for use in intervertebral implants [J]. J Mech Biomed Mater, 2014, 39:79–86.
- [2] 李爱昌, 卢艳红, 陈荣英, 等. 电泳法制备二氧化钛/多壁碳纳米管 薄膜及其光催化降解罗丹明 B 的性能[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(6): 808-815.

LI Aichang, LU Yanhong, CHEN Rongying, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(6): 808-815.

- [3] 曹鑫, 党新安, 杨立军. 多孔钛支架表面羟基磷灰石的仿生生长[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(6): 823–828.
 Cao Xin, DANG Xinan, YANG Lijun. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(6): 823–828
- [4] OZHUKIL K V, CHEN Q, CLSSET R, et al. AC vs. DC electrophoretic deposition of hydroxyapatite on titanium [J]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33: 2715–2721.
- [5] KAZEK-KESIK A, KROK-BORKOWICZ M, PAMULA E, et al. Electrochemical and biological characterization of coatings formed on Ti–15Mo alloy by plasma electrolytic oxidation [J]. Mater Sci Eng C: Biomimetic Mater, Sens Syst, 2014, C43: 172–181.
- [6] BHAWANJALI S, REVATHI A, POPAT K.C, et al. Surface modification of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V using electrophoretic deposition (EPD) for enhanced cellular interaction [J].Mater Technol, 2014, 29: B54–B58.
- [7] LEE K, CHOE H C, KIM B H, et al. The biocompatibility of HA thin films deposition on anodized titanium alloys [J]) Surf Coat Technol, 2010, 205: S267–S270.
- [8] VAMSI K B, XUE W, BOSE S, et al. Functionally graded Co-Cr-Mo coating on Ti-6Al-4V alloy structures [J]. Acta Biomater, 2008, 4: 697–706.
- [9] ARAGEORGIOU V, KAPLAN D. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis [J] Biomaterials, 2005, 26(27): 5474–5491.
- [10] YUGESWARANA S, KOBAYASHI A, HIKMET U A, et al. Characterization of gas tunnel type plasma sprayed hydroxyapatite-manostructure TiO₂ composite coatings[J]. Appl Surf Sci, 2015, 347–48–56.
- [11] 魏然. 公13余合金表面生物涂层的制备及研究 [M]. 北京: 北京科 技大学, 2012: 6-7.
- 121, MIURA K, YAMADA N, HANADA S, et al. The bone tissue compatibility of anew Ti–Nb–Sn alloy with a low Young's modulus, Acta Biomater, 2011, 7: 2320–2326.
- [13] ZHOU H, LEE J. Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering [J]. Acta Biomater, 2011, 7: 2769–2781.
- [14] FARROKHI-RAD M, SHAHRABI T. Effect of suspension medium on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite nano particles and properties of obtained coatings [J]. Ceram Int, 2014, 40: 3031–3039.
- [15] 王周成, 倪永金, 黄金聪. 悬浮液粉体含量对电泳沉积羟基磷灰石 涂层的影响[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(5): 626–630.
 WANG Zhoucheng, NI Yongjin, HUANG Jincong. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(5): 626–630.
- [16] BESRA L, LIU M. A review on fundamentals and applications of elec-trophoretic deposition (EPD) [J]. Prog Mater Sci, 2007, 52 :1–61.
- [17] 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学 工业出版社, 2003: 11-19.
- [18] FARROKHI-RAD M, SHAHRABI T. Effect of triethanolamine on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite nano particles in isopropanol [J]. Ceram Int, 2013, 39: 7007–7013.
- [19] GEMELLI E, RESENDE C, DE ALMEIDA SOARES G. Nucleation and growth of octacalcium phosphate on treated titanium by immersion in a simplified simulated body fluid [J]. J Mater Sci.: Mater. Med, 2010, 21: 2035–2047.
- [20] KRUEGER H G, KNOTE A, SCHINDLER U, et al. Composite ceramic metal coatings by means of combined electrophoretic deposition [J]. J Mater Sci, 2004, 39(8): 39–44.
- [21] JANKOVIC A, ERAKOVIC S, MITRIC M, et al. Bioactive hydroxyapatite/graphene composite coating and its corrosion stability in simulated body fluid [J]. J Alloy Compd, 2015, 624: 148–157.
- [22] HAMIDREZA F, JAMSHID A M, DAVOUD H F, et al. A kinetic study on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite-titania nanocomposite based on a statistical approach [J]. Ceram Int, 2012, 38: 6753–6767.
- [23] MOHANA L, DURGALAKSHMI D, GEETHA M, et al. Electrophoretic deposition of nanocomposite (HAp+TiO₂) on titanium alloy for biomedical applications [J]. Ceram Int, 2012, 38: 3435–3443.