

# 316L 表面激光熔覆复合微弧氧化制备陶瓷涂层

孙敏<sup>1,2</sup>, 吴国龙<sup>1,2</sup>, 王晔<sup>1,2</sup>, 张群莉<sup>1,2</sup>, 姚建华<sup>1,2</sup>, Volodymyr S. Kovalenko<sup>1,3</sup>

(1. 浙江工业大学 激光先进制造研究院 杭州 310014; 2. 浙江省高端激光制造装备协同创新中心 杭州 310014; 3. 乌克兰国立科技大学 激光技术研究所, 乌克兰 基辅 03056)

**摘要:** **目的** 提高 316L 不锈钢表面的耐蚀性和生物活性。**方法** 首先采用激光熔覆技术在 316L 不锈钢表面制备钛层, 然后对钛层表面进行微弧氧化处理, 从而在 316L 不锈钢表面制备出含有 Ca、P 元素的多孔状陶瓷涂层。利用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM)、能谱仪 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS)、X 射线衍射仪 (X-Ray Diffraction, XRD) 分析了钛层厚度对陶瓷涂层的表面显微形貌、元素含量及物相组成的影响。利用电化学实验、浸泡实验分别测试了涂层在 1.5 倍 SBF 溶液中的耐蚀性能和生物活性。**结果** 通过激光熔覆复合微弧氧化能够在 316L 不锈钢表面制备出多孔状陶瓷涂层。随着钛层厚度的增加, 微弧氧化原位生成的陶瓷涂层致密度、厚度也增加。当钛层厚度达到 0.4 mm 时, 微弧氧化后得到的陶瓷涂层完整致密, 厚度达到 20  $\mu\text{m}$ 。涂层主要由锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ 、金红石相  $\text{TiO}_2$  组成。极化曲线分析可知, 腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  为 -0.162 V, 腐蚀电流密度降至  $5.11 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 。陶瓷涂层在 1.5 倍 SBF 中浸泡 3 天后表面即有羟基磷灰石沉积。**结论** 通过激光熔覆复合微弧氧化在 316L 不锈钢表面制备的陶瓷涂层在模拟体液环境下具有较好的耐蚀性能, 同时也具备良好的生物活性。

**关键词:** 316L; 激光熔覆; 微弧氧化; 生物活性; 耐蚀性

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)02-0024-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.02.004

## Ceramic Coating Prepared by Laser Cladding and Composite Micro-arc Oxidation on 316L Surface

SUN Min<sup>1,2</sup>, WU Guo-long<sup>1,2</sup>, WANG Ye<sup>1,2</sup>, ZHANG Qun-li<sup>1,2</sup>, YAO Jian-hua<sup>1,2</sup>, Volodymyr S. Kovalenko<sup>1,3</sup>

(1. Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;  
2. Zhejiang Provincial Collaboration Innovation Center of High-end Laser Manufacturing Equipment, Hangzhou 310014, China;  
3. Laser Technology Research Institute, National Technical University of Ukraine, Kiev 03056, Ukraine)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the corrosion resistance and bioactivity of 316L stainless steel surface. The titanium coating was prepared on 316L by laser cladding, and then the micro-arc oxidation was carried out on the surface of the titanium layer. Therefore, porous ceramic coating containing Ca and P was prepared on the surface of 316L. The influence of the thickness of

收稿日期: 2018-10-23; 修订日期: 2018-12-18

Received: 2018-10-23; Revised: 2018-12-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51605441); 浙江省自然科学基金青年基金 (LQ16E010004); 高等学校学科创新引智计划资助 (110000213920168001)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51605441), the Youth Foundation Projects of Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LQ16E010004), the Programme of Introducing Talents of Discipline to Universities (110000213920168001)

作者简介: 孙敏 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面改性及防护。

Biography: SUN Min (1992—), Male, Master, Research focus: surface modification and protection of materials.

通讯作者: 吴国龙 (1983—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料表面改性及防护。邮箱: 183305776@qq.com

Corresponding author: WU Guo-long (1983—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: surface modification and protection of materials.  
E-mail: 183305776@qq.com

titanium layer on the surface morphology, element content and phase composition of ceramic coating was analyzed by SEM (Scanning Electron Microscope), EDS (Energy Dispersive Spectrometer) and XRD (X-Ray Diffraction). The corrosion resistance and bioactivity of the coating in 1.5× SBF solution were tested by electrochemical tests and immersion tests. Porous ceramic coating was prepared on 316L stainless steel by laser cladding and composite micro arc oxidation. The density and thickness of ceramic coating in situ formed by micro-arc oxidation increased with increase of the thickness of titanium layer. When the thickness of titanium layer reached 0.4 mm, the ceramic coating prepared by micro-arc oxidation was dense and the thickness of the dense coating reached 20  $\mu\text{m}$ . The coating mainly consisted of anatase phase and rutile phase. From the polarization curve, the corrosion potential  $E_{\text{corr}}$  was  $-0.162\text{ V}$  and the corrosion current density decreased to  $5.11 \times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$ . After immersion in 1.5 times of SBF for 3 days, hydroxyapatite was observed on the surface of the ceramic coating. The ceramic coating prepared by laser cladding combined with micro-arc oxidation on 316L surface has excellent corrosion resistance in simulated body fluid, and can effectively improve the bioactivity of 316L stainless steel.

**KEY WORDS:** 316L; laser cladding; micro-arc oxidation; bioactivity; corrosion resistance

316L 不锈钢因具有易加工、力学性能优异以及价格低廉等优点,被广泛地作为生物材料应用于医疗领域<sup>[1-3]</sup>。但是,316L 不锈钢的生物相容性不甚理想,作为植入体植入人体后,难以与人体骨组织形成化学键合,只能形成结合强度不高的机械嵌合<sup>[4]</sup>。并且,316L 不锈钢在人体体液环境下的耐腐蚀、耐磨损性能较差,可能发生点蚀、缝隙腐蚀、摩擦腐蚀、疲劳腐蚀破裂,这些腐蚀破坏会严重影响植入体的使用寿命,给患者带来二次伤害。更有研究称,由于摩擦磨损的存在,316L 不锈钢材料会在人体环境内释放  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{5+}$ ,并向周围组织扩散,使得周围组织发炎、坏死,最终导致植入失败<sup>[5]</sup>。针对 316L 不锈钢材料存在的诸多问题,其中有效的解决办法就是对其进行表面改性,以提高其耐蚀性和生物活性。

微弧氧化是一种利用微弧放电产生的瞬时高压高温在 Al、Mg、Ti 等阀金属表面原位生成多孔状氧化陶瓷层的表面改性技术<sup>[6]</sup>,该技术制备的微弧氧化涂层兼具优化基体表面结构和提高生物活性的优点<sup>[7]</sup>,可以解决钛及钛合金存在生物惰性,在人体环境中不能与周围组织形成真正的化学键合的缺点<sup>[8]</sup>。但目前直接在不锈钢表面进行微弧氧化处理以期获得质量良好的陶瓷涂层的技术还不成熟,相关研究还处于初期探索阶段<sup>[9]</sup>。针对该问题,设想通过激光熔覆技术在不锈钢表面制备钛层<sup>[10]</sup>,然后对钛层表面进行微弧氧化处理,从而实现在 316L 不锈钢表面制备出多孔状的陶瓷涂层的目的。这种多孔状的陶瓷涂层不仅可以有效地促进细胞及硬组织向微孔内生长,提高植入体与周围组织的结合强度,还因其非晶态结构特征和诱导磷灰石沉积的能力而具有良好的耐蚀性和生物活性<sup>[11]</sup>。通过复合激光熔覆和微弧氧化技术,不仅可以在 316L 不锈钢表面制备出与基体结合良好的钛层,而且还可在钛层表面进一步原位生成陶瓷涂层,从而有效提高 316L 不锈钢的耐蚀性和生物活性。

本文通过激光熔覆复合微弧氧化技术在 316L 不

锈钢表面制备得到具有生物活性的陶瓷涂层,并研究钛层的厚度对微弧氧化陶瓷层表面形貌、物相组成、耐蚀性能、生物活性的影响,以期为未来医用不锈钢表面制备生物陶瓷涂层的应用提供一种新的思路。

## 1 实验方法

### 1.1 涂层制备

基体材料为 316L 不锈钢,尺寸为  $40\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ ,前处理流程为:表面打磨→丙酮清洗干净→砂纸打磨至 2000#→超声波清洗仪清洗 20 min→自然风干。激光熔覆粉末材料为球形工业纯钛粉末(TA2),粒径  $45\text{ }\mu\text{m}$ ,其化学成分(质量分数计)为:Fe 0.13%,C 0.04%,N 0.03%,H 0.001%,O 0.2%,Ti 余量。实验前将 TA2 粉末在烘箱中烘干,温度  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,时间 2 h。

激光器采用美国 IPG 公司生产的配备振镜控制系统的连续波光纤激光器,额定功率 500 W,激光波长为 1060~1090 nm,光斑直径为  $120\text{ }\mu\text{m}$ 。由于直接在钢表面激光熔覆纯钛会在界面结合处生成高硬度的金属间化合物 TiFe 和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ,导致界面组织较脆<sup>[12]</sup>,为了减少 316L 不锈钢中易与钛发生反应的元素扩散到钛层,提高钛层与基体的结合强度,在激光熔覆制备钛层之前,先在钢基体表面激光熔覆制备镍过渡层。激光熔覆制备钛层的工艺参数如表 1 所示,熔覆过程在气氛保护箱中进行,保护气为 Ar,流量为 25 L/min。上述在 316L 不锈钢上激光熔覆制备镍层及在镍层上熔覆制备钛层均采用铺粉的方式,扫描策略均如图 1 所示。设计的单道成形窄带区域的短边较小,因此激光沿短边来回扫描时,每道熔池能量散失较少,可以形成一个宽度等于短边长度的熔池,并沿 y 轴方向推进,直至完成单道熔覆后再沿 x 轴偏移一定距离(根据搭接率确定偏移值,本文中采用 50%搭接率),进行下一道的熔覆,最终搭接成面。

表 1 激光熔覆纯钛工艺参数  
Tab.1 Process parameters for preparing titanium layer by laser cladding

Samples	Laser power/W	Laser scanning speed/(mm·s <sup>-1</sup> )	Spacing/mm	Width of single pass/mm	Thickness of titanium layer/mm
a	400	150	0.04	2	0.1
b	400	150	0.04	2	0.2
c	400	150	0.04	2	0.4
d	400	150	0.04	2	0.6

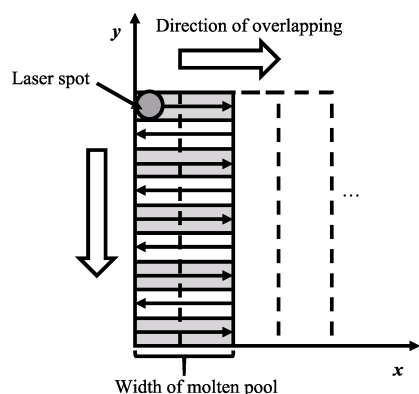


图 1 激光扫描策略图  
Fig.1 Strategy of laser scanning

激光熔覆后的试样经线切割制成  $\phi 15\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  的薄片, 然后使用环氧树脂与聚酰胺按 1:1 比例配制的固化剂对除钛合金涂层以外的所有面进行封闭

处理, 放在温度设置为  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  的烘箱中静置 8 h, 待固化剂固化。微弧氧化实验采用恒流模式, 电流密度为  $12\text{ A/dm}^2$ , 占空比为 20%, 频率为 500 Hz, 氧化时间为 10 min。激光熔覆复合微弧氧化实验流程图如图 2 所示。

## 1.2 性能测试及组织观察

利用线切割将氧化后的试样切割成  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  的小块, 放置在丙酮溶液中超声波清洗后吹干, 然后采用扫描电镜 (SEM, SIGMA HV-01-043, Carl Zeiss) 分别对陶瓷层表面及截面的形貌特征、涂层厚度等进行表征分析, 并用扫描电镜附带的 EDS 能谱仪分析元素含量和成分分布。

利用线切割将氧化后的试样切成 2 mm 厚的小块, 采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance, Bruker) 对陶瓷层的物相组成进行分析。

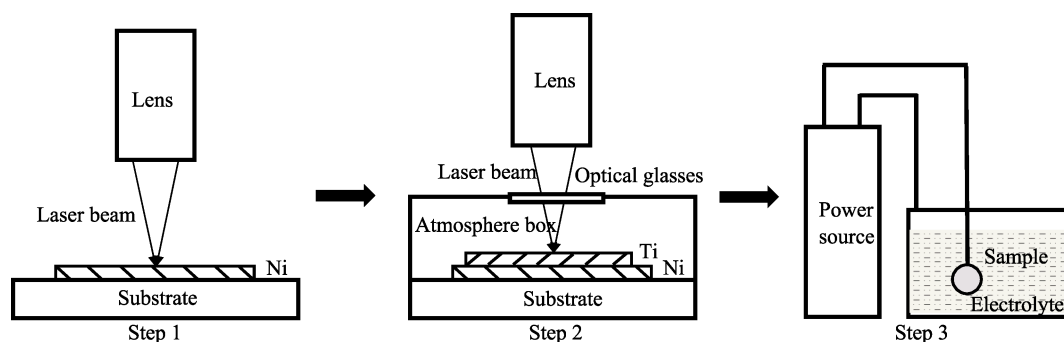


图 2 实验流程图  
Fig.2 Flow diagram of experiment

采用电化学工作站 (CHI600E) 测试陶瓷层的耐蚀性, 所采用的腐蚀介质为 1.5 倍 SBF 溶液, 温度控制在  $36.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。试样应提前进行封样处理 (除氧化面外的其他面均进行蜡封)。测试时, 试样为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, Pt 电极为辅助电极, 电位扫描速度为  $1\text{ mV/s}$ 。每组平行试验 3 次。

采用浸泡实验对陶瓷层的生物活性进行评价。首先利用线切割将试样切成  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  的小块, 然后使用环氧树脂将除氧化面以外的所有面涂封, 再放入到试样瓶中, 加入 1.5 倍 SBF 溶液, 将试样瓶放入水浴箱, 温度保持为  $36.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。每 24 h 更换一次浸泡溶液, 浸泡 3 天。

## 2 结果及分析

### 2.1 涂层显微形貌与成分分析

图 3 为涂层截面形貌及元素分布图。从图 3 可以看出, 通过激光熔覆复合微弧氧化制备的涂层主要由陶瓷层、钛层、镍钛合金层组成。根据涂层截面 EDS 线扫结果可知, 从镍层到陶瓷层, Ti、Fe、Ni 元素呈梯度分布, Ti 元素含量逐渐增加, Ni、Fe 元素含量逐渐减少。此外, 在镍层、钛层中含量很少的 Ca、P 元素在陶瓷涂层处出现了含量突增, 说明在微弧氧化过程中, 从电解液中引入了 Ca、P 元素。

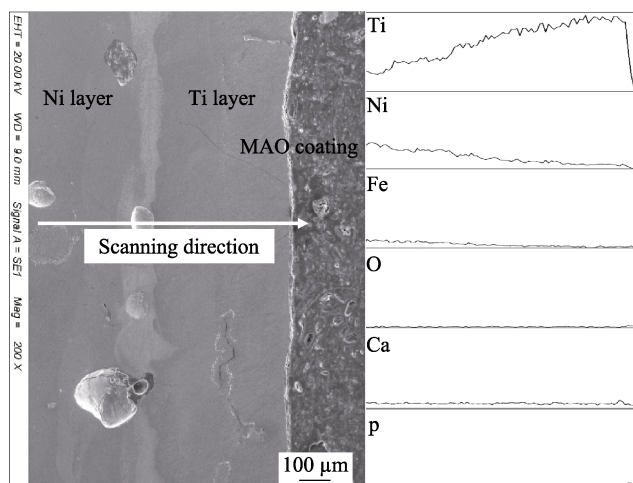


图 3 涂层截面形貌及元素分布  
Fig.3 Cross-sectional morphology and elements distribution of the coating

图 4 所示为不同钛层厚度下制备的微弧氧化陶瓷层的表面 SEM 形貌。从图 4a 可以看出, 试样 a (钛

层厚度 0.1 mm) 经微弧氧化处理后的表面开始变得凹凸起伏, 大部分区域都被颗粒状物质覆盖, 没有出现微弧氧化涂层典型的多孔状形貌特征。结合图 5a 可以看出, 氧化物厚度较小且不连续, 进一步说明未形成微弧氧化涂层。试样 b (钛层厚度 0.2 mm) 表面形成了微弧氧化涂层, 表面较为平整, 且通过图 5b 可以看出, 涂层厚度明显增加, 但是涂层较为疏松, 致密度不高。试样 c (钛层厚度 0.4 mm) 表面制备的微弧氧化涂层, 其放电孔洞周围堆积了很多熔融物, 仔细观察可以看到, 有些放电孔洞被新的熔融物部分甚至完全掩埋, 致使部分区域的孔洞较少和形状不规则。通过图 5c 可以看出, 涂层内层开始变得致密, 与钛层结合紧密。试样 d (钛层厚度 0.6 mm) 上制备的微弧氧化涂层熔融物堆积更多, 大部分放电孔洞被掩埋, 表面形貌呈现多层熔融物互相叠加, 堆积形成层片状微弧氧化涂层。通过图 5d 可以看出涂层厚度进一步增加, 其中涂层内层致密, 外层较为疏松, 这种结构有利于细胞的附着生长<sup>[13]</sup>。

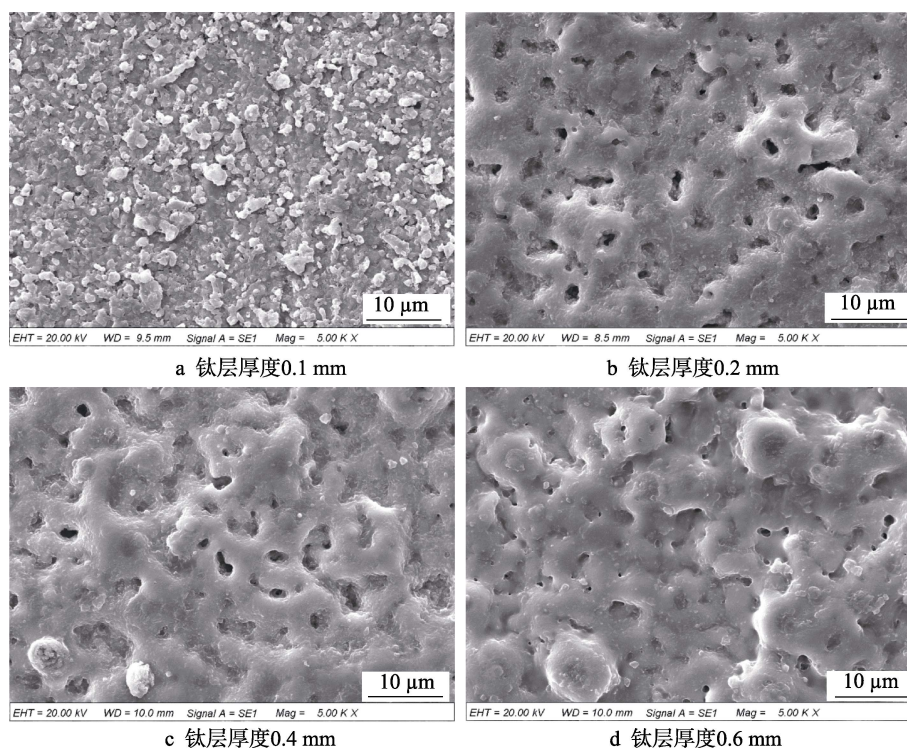


图 4 不同厚度钛层上制备的 MAO 陶瓷涂层微观形貌  
Fig.4 Surface morphologies of the MAO ceramic coating formed on titanium layer with different thickness:  
a) 0.1 mm titanium layer; b) 0.2 mm titanium layer; c) 0.4 mm titanium layer; d) 0.6 mm titanium layer

结合实验过程中电压-时间变化曲线 (图 6) 分析可知, 试样 a 氧化过程中电压较低, 最大电压不超过 120 V, 未达到微弧氧化临界击穿电压, 因此没有表现出微弧氧化特有的形貌特征<sup>[14]</sup>。试样 b 在 6 min 左右电压开始迅速上升, 涂层击穿放电反应持续进行, 涂层开始稳定而均匀地生长变厚, 大约到 8 min 的时候, 电压随时间的增长速率开始放缓, 随后的 2 min 内电

压还是在缓慢增加, 微弧氧化涂层还是在不断生长。试样 c 电压变化趋势类似于试样 b, 但是整体上氧化电压更高。试样 d 大约在 1 min 时, 电压就开始急剧上升, 在 3 min 左右时电压便达到最高值, 随后电压下降到 400 V 左右, 并一直稳定维持到氧化结束。这表明 316L 不锈钢表面通过激光熔覆制备的钛层厚度对微弧氧化涂层的厚度及表面形貌具有一定影响。



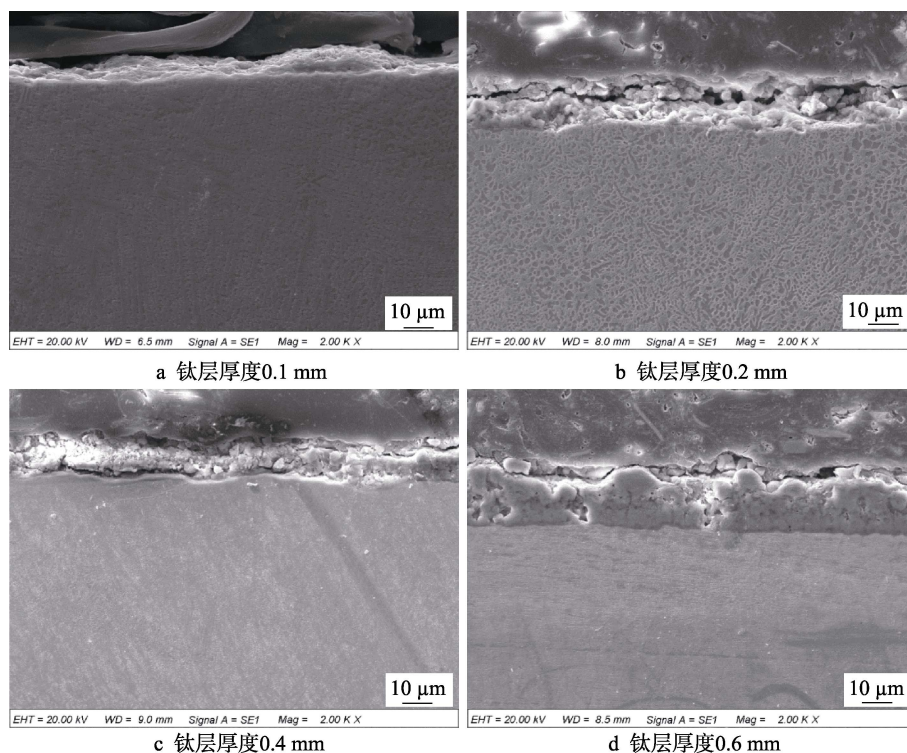


图5 不同厚度钛层上制备的 MAO 陶瓷涂层截面形貌

Fig.5 Cross-sectional morphologies of the MAO ceramic coating formed on titanium layer with different thickness: a) 0.1 mm titanium layer; b) 0.2 mm titanium layer; c) 0.4 mm titanium layer; d) 0.6 mm titanium layer

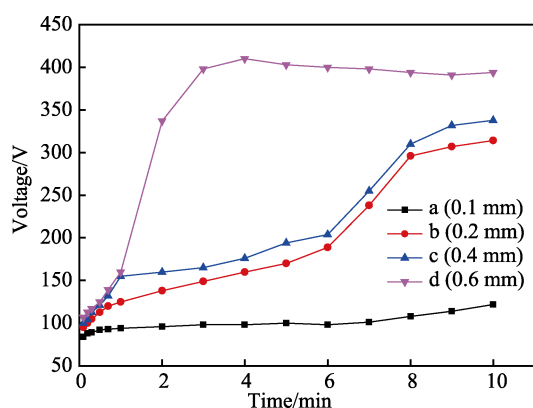


图6 钛层厚度不同的试样微弧氧化过程中电压-时间变化曲线

Fig.6 Voltage-time curve of titanium layer with different thickness during micro-arc oxidation

不同钛层厚度试样经微弧氧化处理后,其表面元素含量如图7所示。可以看出,涂层中均含有 Ti、O、Ca、P、Fe 及 Ni 元素。其中,试样 a 的 Ti 元素含量明显高于其他三组试样,其他三组试样随着钛层厚度的增加,涂层中 Ti 元素依次增加。试样 a 的 O 元素含量明显高于其他三组试样,而其他三组试样的 O 元素含量变化不大。对于通过微弧氧化处理从电解液引入到涂层的 Ca、P 元素,由于试样 a 实验过程中电压始终未达到微弧氧化要求的临界击穿电压,所以实验过程基本处于阳极氧化过程, Ca、P 元素含量也明显低于其他三组试样,而试样 b、c、d 的 Ca、P 元素含量较高,且相互之间含量差异不大。从图中还可以

看出,试样的涂层表面含有 Fe、Ni 元素,这是因为激光熔覆过程中熔池的对流作用会使底层金属元素对流到表层。由于镍过渡层的存在,所以 Fe 元素的含量很低,而镍层距微弧氧化涂层较近,所以涂层中的 Ni 元素含量比 Fe 元素含量高。

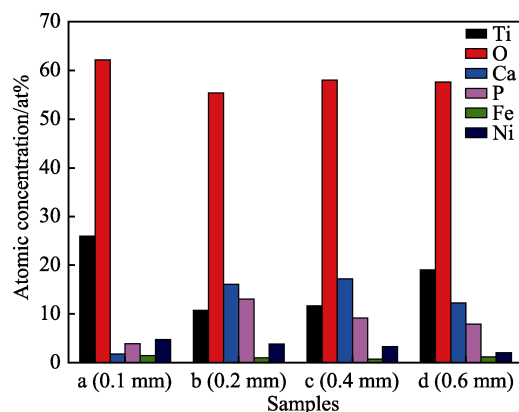


图7 不同厚度钛层上制备 MAO 陶瓷涂层的表面元素含量

Fig.7 Surface elements content of the MAO ceramic coating formed on titanium layer with different thickness

图8为试样c经微弧氧化后的涂层表面的元素分布。从图8a可以看出,微弧氧化涂层表面可以分为放电孔洞和孔洞周围两个区域。Ti、O、Ca、P元素在孔洞周围分布比较均匀。在放电孔洞内, Ca、P元素含量较高,而 Ti、O元素含量相对较少。Fe、Ni元素在微弧氧化涂层表面均匀分布,但含量相对较少。

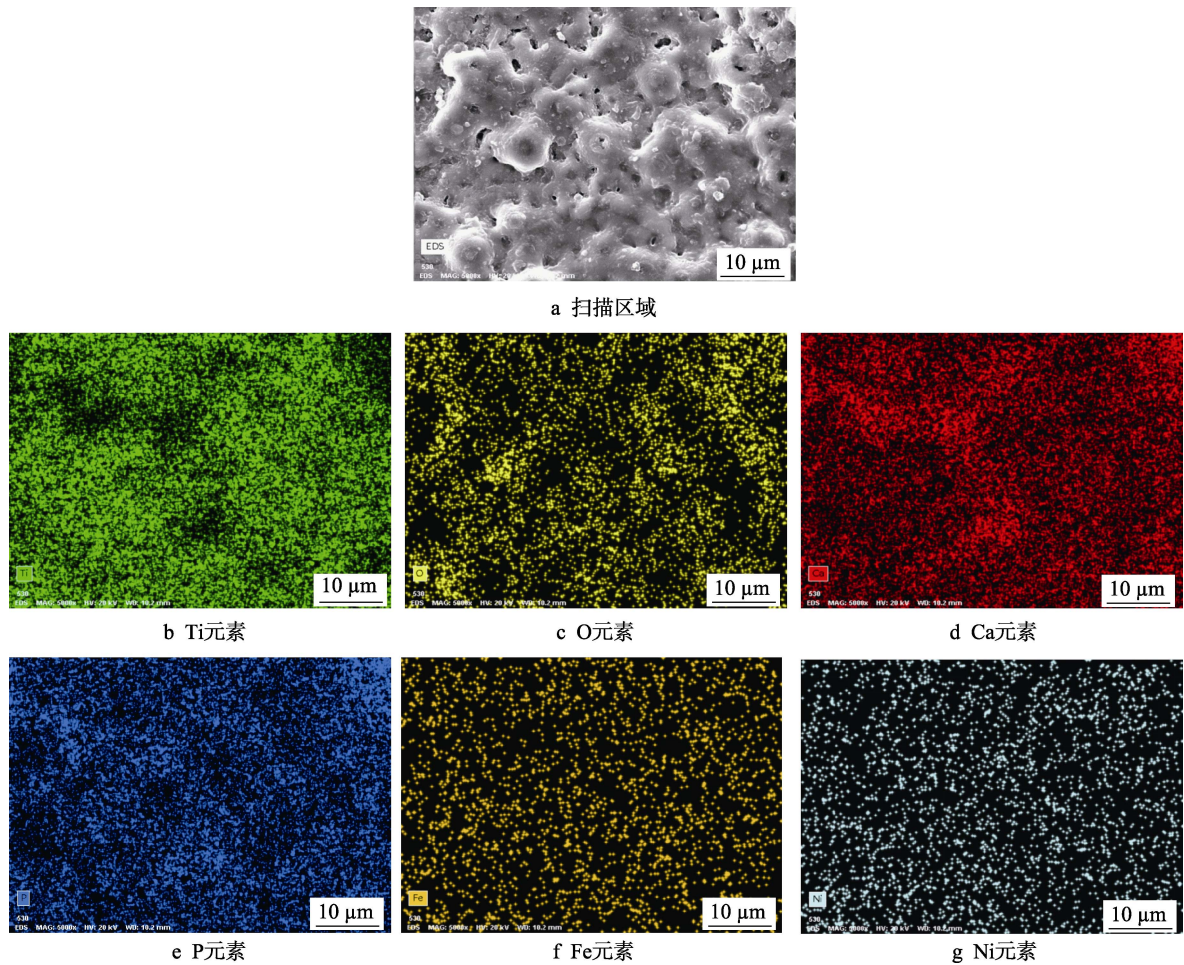


图 8 钛层厚度为 0.4 mm 时制备的 MAO 陶瓷涂层的表面元素分布  
Fig.8 Surface elements distribution of the MAO ceramic coating formed on titanium layer with thickness of 0.4 mm:  
a) scanning area; b) Ti; c) O; d) Ca; e) P; f) Fe; g) Ni

2.2 涂层物相组成

图 9 为在不同钛层厚度的情况下，经微弧氧化处理后涂层的 XRD 图谱。从图中可以看出，试样 a 表面主要由 NiTi 和少量的 Ti、金红石相  $\text{TiO}_2$  及锐钛矿相的  $\text{TiO}_2$  组成。相较于试样 a，试样 b 和试样 c 微弧氧化涂层中 NiTi 衍射峰强度急剧下降，同时 Ti 的含量上升，金红石相的衍射峰强度提高。这是因为金红石相是  $\text{TiO}_2$  的高温稳定相， $912\text{ }^\circ\text{C}$  时不稳定的锐钛矿相会转变成金红石相<sup>[15]</sup>；此外，氧化电压升高，使微弧氧化放电区域能量增大，促进了金红石相的生成。试样 d 微弧氧化涂层不仅包含 Ti、金红石相和锐钛矿相的  $\text{TiO}_2$ ，图中还明显可以观测到羟基磷灰石衍射峰，说明在微弧氧化过程中，涂层上生成了羟基磷灰石。初步推测是因为试样 d 在微弧氧化过程中氧化电压较高(结合图 6 可知,在 3 min 之后氧化电压基本在 400 V 以上)，这种情况下电解液中的钙、磷离子加速向阳极运动，使得更多的钙、磷离子参与到微弧氧化成膜反应，使得微弧氧化阶段生成了羟基磷灰石。

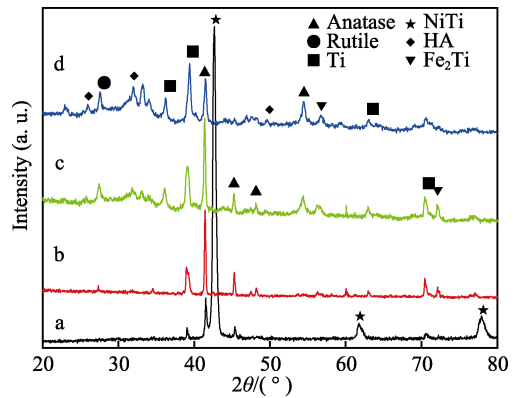


图 9 不同厚度钛层上制备陶瓷涂层的 XRD 图谱  
Fig.9 XRD Patterns of the MAO ceramic coating formed on titanium layer with different thickness

2.3 涂层的耐蚀性能

生物材料的耐腐蚀性能是评价其安全性的重要性能之一<sup>[16]</sup>。图 10 所示为不同钛层厚度的试样经微弧氧化处理后在模拟体液环境中的极化曲线对比图。表 2 显示了根据 Tafel 法拟合极化曲线得到的试样腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ )、腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ )。



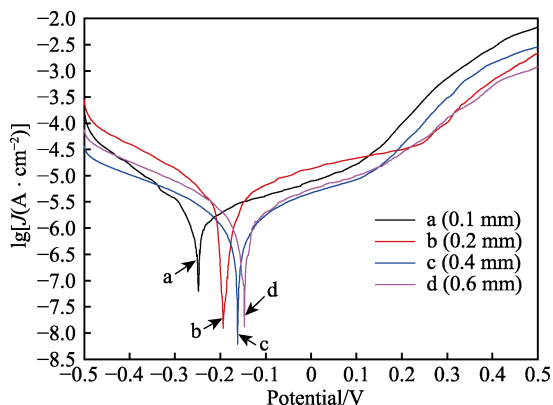


图 10 不同厚度钛层上制备 MAO 陶瓷涂层的极化曲线图  
Fig.10 Polarization curve of the MAO ceramic coating formed on titanium layer with different thickness

表 2 不同试样的电化学腐蚀参数  
Tab.2 Electrochemical corrosion parameters of different samples

Samples	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
a	-0.248	$8.51 \times 10^{-7}$
b	-0.193	$1.23 \times 10^{-6}$
c	-0.162	$5.11 \times 10^{-7}$
d	-0.147	$6.83 \times 10^{-7}$

如图 10 所示,随着钛层厚度逐渐增加,微弧氧化涂层的腐蚀电位由-0.248 V 升高至-0.147 V。腐蚀电流密度呈现一定的下降趋势,其中试样 c 最低,大小为  $5.11 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ,较试样 a 下降了 40.2%。与试样 c 相比,试样 d 的腐蚀电流密度提高,耐蚀性能略有下降。整体上,试样 c 表现出最好的耐蚀性能。

微弧氧化涂层的耐蚀性主要由涂层的厚度、致密度、表面孔隙率、表面缺陷和物相组成决定<sup>[17-18]</sup>。由图 4a、5a 可知,试样 a 表面没有形成完整的微弧氧化涂层,腐蚀介质可以直接接触到钛层,被腐蚀的是钛层金属,而不是微弧氧化陶瓷涂层。根据图 4b、4c、4d 显示,试样 b、c、d 涂层表面没有微裂纹等缺陷,所以决定这三个试样微弧氧化涂层耐蚀性的因素主要是涂层厚度、致密度、表面孔隙率和物相组成。由图 4b、5b 所示可知,虽然试样 b 微弧氧化涂层厚度较大,但是表面孔隙率最大,涂层疏松,致密度最差,因而在这些因素共同作用下,表现出最差的耐蚀性能。由图 4c、5c 所示可知,试样 c 微弧氧化涂层表面放电孔洞大部分被金属氧化物封闭,表面孔隙率大幅下降,同时涂层致密度提高,这些因素使得腐蚀介质较难进入涂层内部腐蚀涂层,因此试样 c 涂层表现出较好的耐蚀性。由图 4d、5d 所示可知,试样 d 微弧氧化涂层致密度最高,表面孔隙率最低,但是涂层表面更加粗糙,且根据图 9 可知,试样 d 涂层中金红石相含量稍有下降。有研究表明,金红石相含量增多有利于涂层耐蚀性的提高<sup>[19]</sup>。这些因素共同作用使得试样 d 的耐蚀性能较试样 c 略有下降。

## 2.4 涂层的生物活性

生物活性主要是指生物材料与活体骨产生化学键合的能力,是衡量生物材料性能的一项重要指标,可以通过生物材料在模拟体液环境中形成磷灰石的能力来表征材料的生物活性<sup>[20-21]</sup>。图 11 为钛层厚度不同的试样经微弧氧化处理后,在 1.5 倍 SBF 溶液中

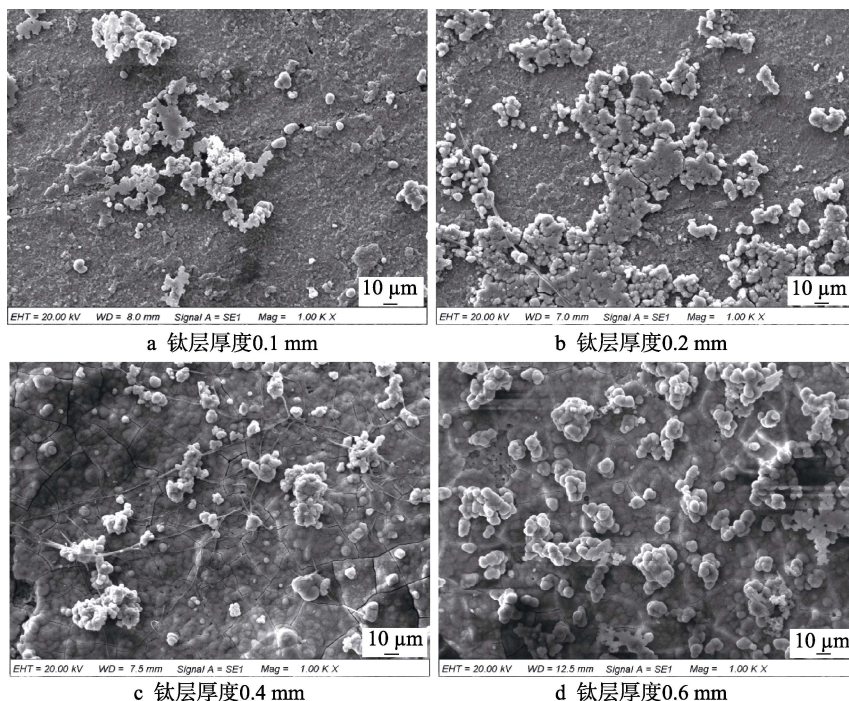


图 11 不同厚度钛层上制备 MAO 陶瓷涂层在 SBF 溶液中浸泡 3 天的 SEM 形貌

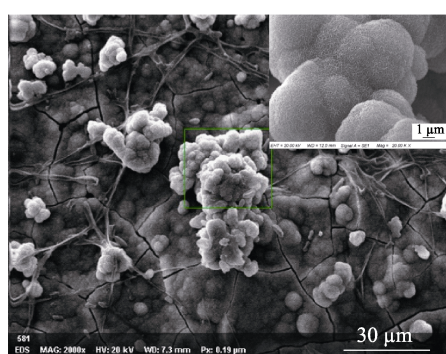
Fig.11 SEM morphology of the MAO ceramic coating formed on titanium layer with different thickness after immersion in SBF solution for 3 days: a) 0.1 mm titanium layer; b) 0.2 mm titanium layer; c) 0.4 mm titanium layer; d) 0.6 mm titanium layer

浸泡 3 天后的表面形貌。如图 11a 所示, 试样 a 表面只有少量沉积物, 没有形成沉积层。试样 b 相比于试样 a, 表面沉积物有所增加, 但是微弧氧化涂层表面形貌依然清晰可见, 表面沉积物未完全覆盖微弧氧化涂层。不过, 沉积物的出现说明了通过激光熔覆复合微弧氧化制备的微弧氧化涂层使 316L 不锈钢开始具有一定的生物活性。

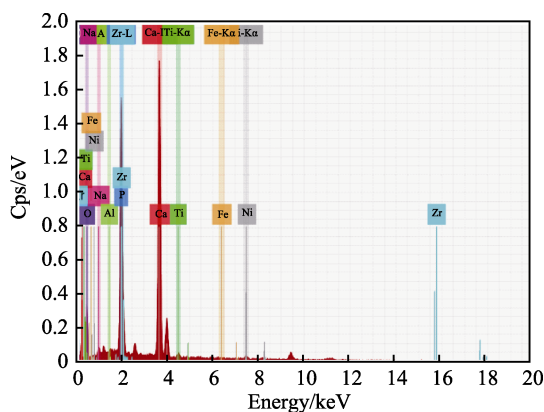
如图 11c、11d 所示, 试样表面微弧氧化涂层特有的多孔形貌完全消失, 被一层球状堆积物完全覆盖, 初步推断为磷灰石层。如图 12a 所示, 堆积物经 SEM 放大到 20 000 倍可以看到磷灰石特有的纳米网状结构<sup>[22]</sup>, 如图 12b 中 EDS 所示, 该网状结构主要由

O、Ca、P 元素组成, 原子数分数分别为 57.78%、24.95%、11.81%。经计算, Ca/P 为 2.11, 高于羟基磷灰石的 Ca/P 比 (1.67), 高的 Ca/P 比有利于促进磷灰石的形核、长大<sup>[23]</sup>。

涂层表面几何形貌对晶核的形成起着重要的作用。在气孔、凹陷、晶粒晶界等区域, 能够一定程度上阻碍溶液的流动和离子的扩散, 从而较快地达到成核的阈值<sup>[13]</sup>, 同时, 这些位置也为晶核提供了成核位点, 有利于表面晶核的形成。微弧氧化涂层特有的多孔状结构有利于磷灰石成核及生长, 结合图 4c、4d 可知, 试样 c、d 表面形成了完整致密的微弧氧化涂层, 因此呈现出图 11c、11d 所示的磷灰石层。



a 试样 c (0.4 mm) 表面沉积物及局部放大



b 沉积物 EDS 图谱

图 12 试样 c 在 SBF 中浸泡 3 天后表面沉积物的 SEM 照片和 EDS 图谱

Fig.12 SEM picture and EDS profile of surface sediments of samples c cultured in SBF for 3 days: a) partial enlarged drawing of surface sediments of sample c (0.4 mm); b) EDS pattern of sediments

### 3 结论

采用激光熔覆复合微弧氧化的方法在 316L 不锈钢表面制备了多孔陶瓷涂层, 同时探究了不同钛层厚度对涂层的表面形貌、厚度、元素成分、耐蚀性能及生物活性的影响, 得到的主要研究结论如下:

1) 当 316L 不锈钢表面激光熔覆的钛层厚度达到 0.4 mm 时, 微弧氧化原位生成的多孔陶瓷涂层完整致密, 厚度达到 20  $\mu\text{m}$ 。

2) EDS 和 XRD 的元素含量和物相组成分析表明, 涂层表面主要由金红石相和锐钛矿相的  $\text{TiO}_2$  组成, 此外还包括少量的  $\text{NiTi}$  和  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ 。钛层厚度为 0.6 mm 时, 试样上制备的多孔微弧氧化陶瓷涂层中存在羟基磷灰石 (HA) 成分。

3) 激光熔覆复合微弧氧化制备的多孔陶瓷涂层在模拟体液环境下具有优异的耐蚀性能。在模拟体液环境下浸泡 3 天后, 表面即有羟基磷灰石层生成, 说明涂层具有良好的生物活性。

### 参考文献:

[1] SUTHA S, KARUNAKARAN G, RAJENDRAN V, et al.

Enhancement of antimicrobial and long-term biostability of the zinc-incorporated hydroxyapatite coated 316L stainless steel implant for biomedical application[J]. Ceramics international, 2013, 39: 5205-5212.

[2] DISEGI J A, ESCHBACH L. Stainless steel in bone surgery[J]. Injury, 2000, 31: 2-6.

[3] STEINEMANN S G. Metal implants and surface reactions[J]. Injury, 1996, 27: 16-22.

[4] 杨柯, 任伊宾. 医用不锈钢的研究与发展[J]. 中国材料进展, 2010, 29(12): 1-10.

YANG Ke, REN Yi-bin. Research and development of medical stainless steels[J]. Material China, 2010, 29(12): 1-10.

[5] 孙建华, 刘金龙, 王庆良, 等. 医用 316L 不锈钢表面改性的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(9): 95-99.

SUN Jian-hua, LIU Jin-long, WANG Qing-liang, et al. Research progress in surface modification of biomedical 316L stainless steel[J]. Materials review, 2011, 25(9): 95-99.

[6] 王丹宁, 赵宝红. 钛种植体表面微弧氧化技术研究进展[J]. 中国实用口腔杂志, 2010, 3(9): 570-574.

WANG Dan-ning, ZHAO Bao-hong. Research progress of micro arc oxidation technology on titanium implant surface[J]. Chinese journal of practical stomatology, 2010, 3(9): 570-574.



- [7] 周睿. 纯钛微弧氧化陶瓷涂层结构调控及生物学性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.  
ZHOU Rui. Structural modification and biological performance of ceramic coatings on pure titanium by microarc oxidation[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [8] 朱康平, 祝建雯, 曲恒磊. 国外生物医用钛合金的发展现状[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(11): 2058-2063.  
ZHU Kang-ping, ZHU Jian-wen, QU Heng-lei. Development status of biomedical titanium alloys abroad[J]. Materials research and application, 2012, 41(11): 2058-2063.
- [9] 杨文军, 肖乾, 梁军, 等. 碳钢表面微弧氧化膜的制备及摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(3): 328-334.  
YANG Wen-jun, XIAO Qian, LIANG Jun, et al. Preparation and tribological properties of plasma electrolytic oxidation coatings on carbon steel[J]. Tribology, 2015, 35(3): 328-334.
- [10] 任鑫明, 马北越, 张博文, 等. 钛合金及钢表面激光熔覆涂层的研究进展[J]. 材料研究与应用, 2017, 11(3): 141-146.  
REN Xin-ming, MA Bei-yue, ZHANG Bo-wen, et al. Research progress of laser cladding coating on titanium alloy and steel surface[J]. Materials research and application, 2017, 11(3): 141-146.
- [11] 王永钱, 江旭东, 潘春旭. 钛及钛合金表面微弧氧化技术及应用[J]. 材料保护, 2010, 43(4): 15-21.  
WANG Yong-qian, JIANG Xu-dong, PAN Chun-xu. Technology and application of micro-arc oxidation on titanium and titanium alloy surface[J]. Materials protection, 2010, 43(4): 15-21.
- [12] 赵志伟, 王续跃, 徐文骥. 钛/钢层合板激光熔覆制备及其组织和性能[J]. 机械设计与制造, 2015(10): 117-121.  
ZHAO Zhi-wei, WANG Xu-yue, XU Wen-ji. Microstructure and properties for titanium clad steel plate prepared by laser cladding[J]. Machinery design & manufacture, 2015(10): 117-121.
- [13] 李玉海, 卢世松, 赵晖, 等. 纯钛微弧氧化膜的性能评价[J]. 功能材料, 2014, 45(s1): 160-165.  
LI Yu-hai, LU Shi-song, ZHAO Hui, et al. Performance evaluation of pure titanium micro arc oxidation film[J]. Journal of functional materials, 2014, 45(s1): 160-165.
- [14] 朱瑞富, 王志刚, 王爱娟, 等. 纯钛表面微弧氧化多孔陶瓷膜的结构特性[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(2): 129-134.  
ZHU Rui-fu, WANG Zhi-gang, WANG Ai-juan, et al. Microstructure and performance of porous ceramics film on surface of pure titanium[J]. Transactions of material and heat treatment, 2009, 30(2): 129-134.
- [15] 莱茵斯·皮特尔斯. 钛及钛合金[M]. 陈振华译. 北京: 化学工业出版社, 2005.  
PETERS L C. Titanium and titanium alloys[M]. CHEN Zhen-hua translated. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [16] 王军, 刘莹. 316L 不锈钢在模拟体液中的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2016, 45(11): 76-80.  
WANG Jun, LIU Ying. Corrosion behavior of 316L stainless steel in simulated body solution[J]. Surface technology, 2016, 45(11): 76-80.
- [17] 孙桂兰, 王磊. 纯钛表面微弧氧化膜在模拟体液中的腐蚀行为[J]. 上海口腔医学, 2007, 16(3): 295-299.  
SUN Gui-lan, WANG Lei. Corrosion behavior of titanium with micro-arc oxidation in simulated body fluid[J]. Shanghai journal of stomatology, 2007, 16(3): 295-299.
- [18] 周鹏, 林乃明, 田伟, 等. TC4 合金微弧氧化层的耐磨性和耐蚀性[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 14-20.  
ZHOU Peng, LIN Nai-ming, TIAN Wei, et al. Wear and corrosion resistance of microarc oxidation coatings on TC4 alloy[J]. Surface technology, 2015, 44(11): 14-20.
- [19] 严继康, 唐婉霞, 倪尔鑫, 等. 氧化时间对 Ti6Al4V 合金微弧氧化膜结构及耐腐蚀性能的影响[J]. 金属热处理, 2015, 40(10): 86-91.  
YAN Ji-kang, TANG Wan-xia, NI Er-xin, et al. Effect of oxidation time on structure and corrosion resistance of micro-arc oxidation film on Ti6Al4V alloy[J]. Heat treatment of metals, 2015, 40(10): 86-91.
- [20] BYON E, JEONG Y, TAKEUCHI A, et al. Apatite-forming ability of micro-arc plasma oxidized layer of titanium in simulated body fluids[J]. Surface & coatings technology, 2007, 201: 5651-5654.
- [21] LEE Y S, NORDIN M, BABU S S, et al. Influence of fluid convection on weld pool formation in laser cladding[J]. Welding research, 2014, 93(8): 293-300.
- [22] DURDU S, KORKMAZ K, AKTUG S L, et al. Characterization and bioactivity of hydroxyapatite-based coatings formed on steel by electro-spark deposition and micro-arc oxidation[J]. Surface & coatings technology, 2017, 326: 111-120.
- [23] SUN J, HAN Y, HUANG X. Hydroxyapatite coatings prepared by micro-arc oxidation in Ca- and P-containing electrolyte[J]. Surface & coatings technology, 2007, 201: 5655-5658.