

生物材料中金属-陶瓷界面和微结构*

温树林 Wang R S[†] Welsch G E[†]

(中国科学院上海硅酸盐所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室 上海 200050)

[†](Dpt. of Materials Science and Engineering, Case Western Reserve University, 10900 Euclid Avenue, Cleveland, Ohio 44106, U.S.A)

摘 要

本研究在钛合金表面施加与人体组织相容性极好的商业医用 P-陶瓷 (含 Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , Na_2O 等) 涂层, 在提高与人体组织相容性方面, 收到了显著的效果. 而在此之前, 在钛合金表面上施加 Si_3N_4 涂层, 由于有效地增强了钛合金与陶瓷涂层之间的结合强度, 使效果更佳. 这一复合涂层体系的成功, 解决了目前遇到的问题, 开创了不少新的应用领域. 本研究不但给出复合涂层化学组成、工艺和性能, 并且对其显微结构进行了深入地研究.

关 键 词 钛合金-陶瓷界面, Si_3N_4 涂层, 电子显微结构

分 类 号 TQ 174

1 引言

钛和钛合金由于重量轻、强度高又具备生物相容性, 已成为骨骼植入和修复中最重要、最有希望的材料之一^[1~3]. 但是, 在一些具体应用中仍遇到许多困难的问题, 有待逐一地加以解决^[4~5]. 钛和钛合金在应用中, 表面必须进行加工, 如机械抛光或电抛光, 这时它总是形成 3~5nm 厚度的一层极薄的非晶氧化物 (TiO_2 , TiO , Ti_2O_3) 和少量氮化物 TiN_x . 而表面如果再进行热加工、阳极化和等离子处理时, 这层非晶氧化物既被晶化. 在钛合金表面施加生物相容极好的医用 P-涂层时需要将其加热到 850°C. 这必然引起钛合金表面非晶氧化层晶化并加厚生长, 从而影响氧化层与钛合金之间结合强度. 同时又发生了氧化层与 P-涂层之间结合以及两者热膨胀失配引起的应力问题. 热力学表明, 在 700~1000°C, 钛和氧之间反应平衡氧分压为 $10^{-30} \sim 10^{-42}$ 大气压. 因此即使在真空条件下施加 P-涂层, 钛和钛合金的氧化也是不可能避免的. 由于钛合金的氧化, 使得它与 P-涂层的结合强度下降了. 然而, 在许多情况下仍获得一些成功的应用. 为了获得更大的成功, 本研究采用氮化硅过渡层施加于 P-涂层与钛合金之间. 该氮化硅过渡层不但防止氧扩散因而制止了钛合金的氧化, 而且与钛合金有很强的结合. 该复合 P-涂层体系的成功, 使钛合金在一些应用中遇到的问题得以圆满解决.

* 1998-04-03 收到

国家自然科学基金资助项目 (29575220)

2 材料制备

将钛合金表面用极细的碳化硅砂纸 (#4000) 和极细氧化铝泥浆 ($0.5\mu\text{m}$) 进行抛光, 然后在甲醇和丙酮的超声浴中清洗 (>10 mins). 之后, 立即应用金属等离子注入沉积法施加氮化硅过渡层. 金属等离子注入沉积 (MPIIID) 法是新近发展的一种涂层制备方法. 该制备法的基本过程是应用阴极电弧在真空中产生等离子沉积. 在沉积之前还需使用直流辉光放电进一步清洁钛合金表面. 直流辉光放电采用 DC-500 伏和低压氩气氛. 在沉积的第一阶段使用较高电压以增强氮化硅过渡层与钛合金表面的结合. 进一步沉积使氮化硅过渡层逐渐加厚, 同时在阴极电弧中被加速的离子也被注入到钛合金表层中. 金属等离子注入沉积时,

表 1 商业医用陶瓷 P- 涂层每层烧制工艺条件

Table 1 Process condition of commercial Ducertin porcelain coating firing for each sub-layer

Condition	Bond	Opaque	Dentin	Glaze
Low temp./°C	450	300	300	300
Pre-heat time/min	5	5	9	3
Heat rate/°C min ⁻¹	55	55	55	55
Vacuum on/°C	450	450	450	450
Vacuum off/°C	850	760	760	760
High temp./°C	850	760	760	760
Holding time/min	3	1	1	1

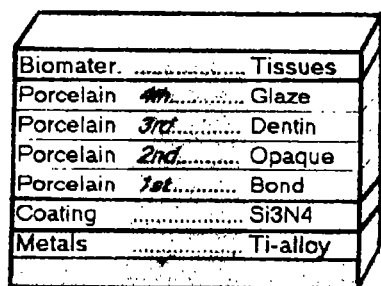


图 1 钛合金和陶瓷涂层及亚层结构示意图
Fig. 1 Structure diagram including Ti-alloy substrate and its ceramic sub-structure coating (porcelain)

使用高真空 (优于 1.5×10^{-8} Pa), 钛合金表面需连接水冷装置, 以防止离子注入和沉积造成钛合金表面温度升高和以致氧化. 这里离子注入和沉积造成钛合金表面温度不超过 50°C , 获得的氮化硅过渡层的厚度可达到 $1\mu\text{m}$. 最后, 在获得的氮化硅过渡层上烧制陶瓷 P- 涂层. 该陶瓷 P- 涂层属商业医用陶瓷 (Ducertin porcelain, Degussa Corp., Rosback v.d.h., Germany), 按传统涂层工艺方法需烧制四层, 即: 1 结合层, 2 非透明层, 3 牙质层, 4 釉层. 每层烧制工艺条件如表 1.

整个材料和涂层结构示意图于图 1.

3 结果和讨论

3.1 力学性能和表征

使用 Sebastian 拉力测试仪 (Instron Corp., Canton, MA) 测试钛合金和氮化硅过渡层之间的结合强度。测试前, 用环氧树脂将一根铝制针状测试棒垂直地粘合在氮化硅过渡层表面上。为保证氮化硅过渡层表面、针状测试棒与环氧树脂有足够地粘合强度, 将测试样品加热 120°C 并保持 2h。测试时, 沿针状测试棒方向逐渐增加负载, 当负载增加到较高值时, 最后导致铝制针状测试棒从氮化硅过渡层表面拉开。与此同时, 数字应力记录仪记下这时的断裂应力。反复测试指出, 断裂总是发生在氮化硅过渡层与环氧树脂之间, 而不发生在氮化硅过渡层与钛合金之间。这表明, 氮化硅过渡层与钛合金之间的结合强度高于氮化硅过渡层与环氧树脂之间的结合强度。经反复测试, 给出氮化硅过渡层与环氧树脂之间的断裂应力为 70 MPa。还使用 Sebastian 拉力测试仪 (Instron Corp., Canton, MA) 测试了钛合金表面上无氮化硅过渡层的样品和有无加热氧化条件下涂层的结合强度, 以兹比较。结果见表 2。

表 2 涂层与钛合金的结合强度

Table 2 Adhesion tests between the coating and the alloy

Group	Heat and oxidation	Mean adhesion/MPa
Ti/Si ₃ N ₄	No	>70
Ti/Si ₃ N ₄	Yes	58.7
Ti alloy	No	12
Ti alloy	Yes	5.4

以上比较表明, 使用氮化硅过渡层和烧制陶瓷 P- 涂层时, 防止钛合金氧化均大大地有利于提高涂层的结合强度。

使用表面形貌测试仪 (Dektak 3010, Rank Taylor-Hobson Inc., Leicaster, England) 测试不同条件下钛合金和氮化硅过渡层表面粗糙度。表面形貌测试仪具有一个半径为 5.5mm 的金刚石探针。测试时, 该探针在 40 mg 的负载下, 每次直线移动 1mm, 测试表面粗糙度 20 次, 并给出平均表面粗糙度 Ra。图 2 为钛合金在有、无氮化硅过渡层和有、无热处理等四种情况下样品的表面粗糙度 Ra 测试结果。图 2(a) 为钛合金无热处理又无氮化硅过渡层时, Ra=82.8 nm, 图 2(b) 为钛合金无热处理而有氮化硅过渡层时, Ra=59.9 nm, 图 2(c) 为钛合金有热处理也有氮化硅过渡层时, Ra=1071.6 nm, 图 2(d) 为有热处理无氮化硅过渡层时, 其 Ra 值为 1845.8 nm。结果指出, 热处理使表面粗糙度大幅度增加, 图 2(b) 为钛合金无热处理而有氮化硅过渡层时, Ra=59.9 nm, 图 2(c) 为钛合金有热处理也有氮化硅过渡层时, Ra=1071.6nm。热处理使表面粗糙度增加了 10 多倍。结果还指出, 无氮化硅过渡层保护会大幅度增加了表面粗糙度; 与图 2(c) 有热处理也有氮化硅过渡层比较, 图 2(d) 的有热处理无氮化硅过渡层时, 其 Ra 值高达 1845.8nm, 就是证明。使用四点弯曲强度测试仪 (Model 8501, Instron Corp., Canton, MA) 测试样品的抗弯强度。测试结果指出, 有氮化硅过渡层的测试样品比无氮化硅过渡层的测试样品高五倍。由于烧制的陶瓷 P- 涂层为生物相容性极好的

医用 P- 涂层, 已经使用多年. 生物相容性实验这里不再重复.

3.2 界面结构

使用 JEM 4000EX 高分辨透射电子显微镜的晶格象和电子衍射以及 Philips CM20 的能谱等方法对钛合金和氮化硅过渡层以及陶瓷 P- 涂层形成的多层界面进行了研究.

采用截面法制备样品. 首先, 将样品沿涂层表面的法线方向切成相等的两片, 再把切成的两片沿涂层表面面对面的用环氧树脂粘合起来. 然后, 再将样品沿涂层的法线方向切成厚度为 $100\mu\text{m}$ 薄片. 最后, 将这些薄片用超声钻钻成直径为 3mm 且涂层截面通过圆心的圆片. 将这些圆片进一步抛光, 中心磨坑, 再离子减薄, 就可用于透射电子显微分析了. 图 3(a)~(c) 和图 4(a)~(d) 及图 5(a),(b) 给出了分析结果.

图 3 给出界面中的钛合金和它的表面以及氮化硅过渡层的高分辨透射电子显微象 (a), 钛合金晶格电子衍射谱 (b), 以及氮化硅过渡层的电子衍射谱 (c). 图 3(a) 表明, 钛合金表面内, 在 A 区是正常排列的钛晶格. 而在 B 区则是严重变形的钛晶格. 这些变形, 显然是金属等离子注入钛合金表面内的结果. 实验指出, 即使少量氮化硅离子注入钛合金表面内, 也会引起钛晶格变形. 较多量氮化硅离子注入钛合金表面内, 会引起钛晶格严重变形. 而 (MPIIID) 法产生大量的氮化硅离子注入引起钛晶格严重变形后, 则不能继续注入钛合金表面内, 只能沉积在钛合金表面上, 形成如 C 区电子显微象的涂层. 显然, 这些氮化硅形成的是非晶相. 图 3(b) 是 A 区和 B 区的电子衍射谱, 是钛晶格的 [112] 倒易点阵象. 图 3(c) 是 C 区的电子衍射谱. 显示这些氮化硅形成的是非晶相.

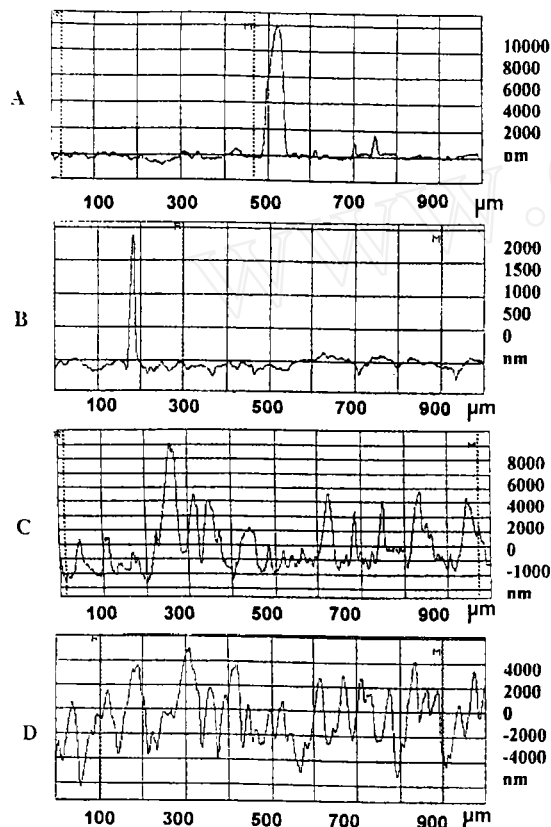


图 2 钛合金在有、无氮化硅过渡层和有、无热处理等四种情况下样品的表面粗糙度 R_a 测试结果

Fig. 2 Profilometric recordings on the surfaces of Ti-alloy with and without Si_3N_4 coating under the condition of thermal treatment and of no thermal treatment

图 4(a)~(c) 分别是图 3(a) 中 A,B,C 区的能谱. 其中图 4(a) 只有钛峰 (少量的金可能偶然来自电极), 表明是钛晶格的能谱. 图 4(b) 不但有钛峰 (较大) 而且也有氮和硅峰 (较小) 表明在金属等离子注入沉积初期, 少量氮化硅离子注入钛合金表面内. 图 4(c) 只有氮和硅峰, 表明在金属等离子注入沉积的中后期, 大量氮化硅沉积在钛合金表面上. 图 4(d) 由能谱法给出图 3(a) 中 1~5 各分析点 Ti 和 Si_3N_4 百分组成 (分析点 1: Ti 为 100%, Si_3N_4 为 0%, 分析点 2: Ti 为 93%, Si_3N_4 为 7%, 分析点 3: Ti 为 85%, Si_3N_4 为 15%, 分析点 4: Ti 为 62%, Si_3N_4 为 38%, 分析点 5: Ti 为 0%, Si_3N_4 为 100%).

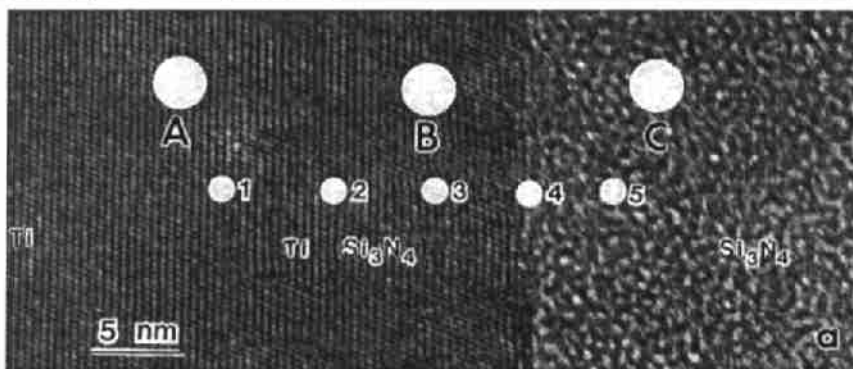


图 3(a) 界面中的钛合金和它的表面以及氮化硅过渡层的高分辨透射电子显微象

Fig. 3(a) High resolution electron micrograph of the interface between Ti alloy surface and Si_3N_4 coating

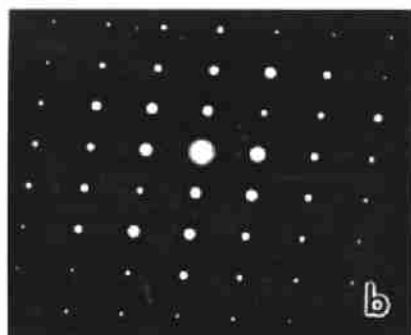


图 3(b) 界面中的钛合金晶格电子衍射谱

Fig. 3(b) Electron diffraction pattern of Ti alloy

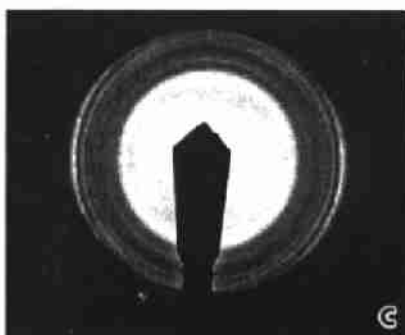


图 3(c) 氮化硅过渡层的电子衍射谱

Fig. 3(c) Electron diffraction pattern of Si_3N_4 coating

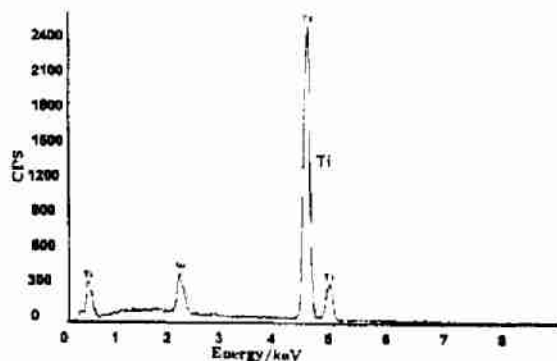


图 4(a) 为图 3(a) 中 A 区的能谱

Fig. 4(a) EDS from A area in Fig. 3(a)

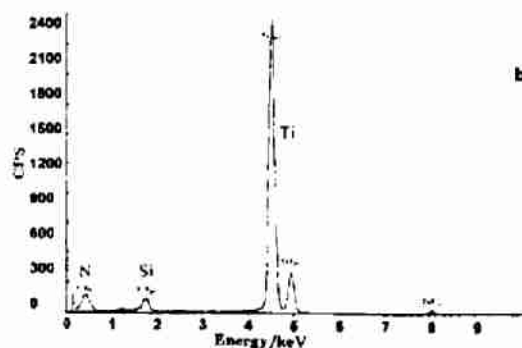


图 4(b) 为图 3(a) 中 B 区的能谱

Fig. 4(b) EDS from B area in Fig. 3(a)

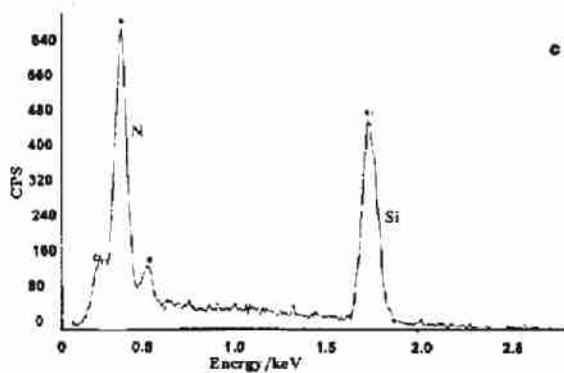


图 4(c) 为图 3(a) 中 C 区的能谱

Fig. 4(c) EDS from C area in Fig. 3(a)

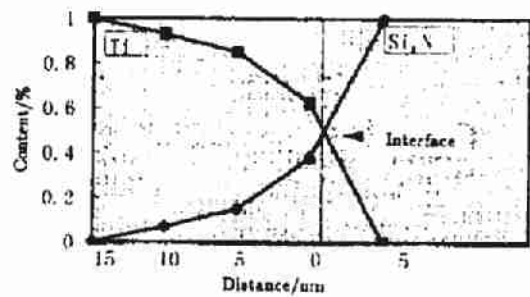


图 4(d) 由能谱法给出的图 3(a) 中 1~5 各分析点 Ti 和 Si_3N_4 的百分组成

Fig. 4(d) Chemical composition ($\text{Ti-Si}_3\text{N}_4$, %) at the area 1~5 in Fig. 3(a) given by EDS

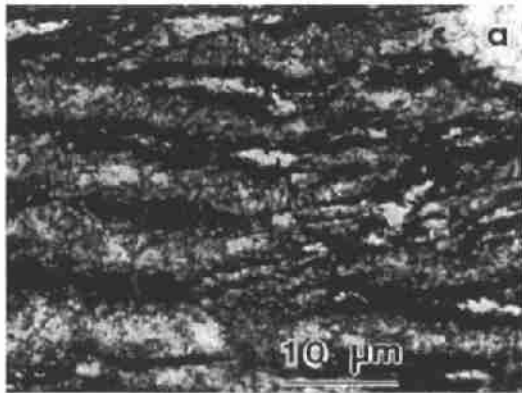


图 5(a) 为 P-陶瓷涂层的电子显微象

Fig. 5(a) Electron micrograph of porcelain coating

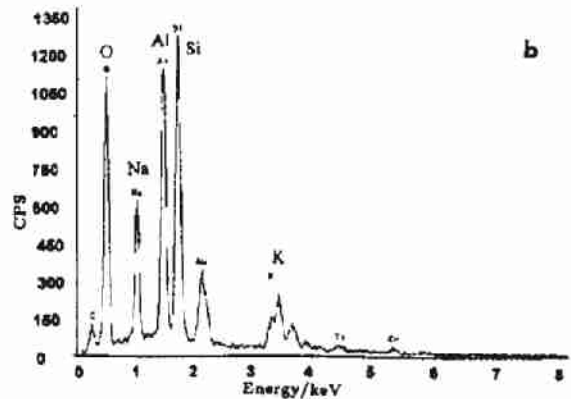


图 5(b) 为 P-陶瓷涂层的 EDS 能谱

Fig. 5(b) EDS from porcelain coating

图 5(a) 为 P-陶瓷涂层的电子显微象. 图 5(b) 是它的 EDS 能谱, 表明涂层中主要含有 SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O 等. 这与商业医用 P-陶瓷的组成一致.

4 结论

1. 设计和研制了一种金属-陶瓷生物材料体系. 该材料体系在力学性能上优于目前的生物材料, 与人体组织相容性极好. 它由钛合金, 氮化硅和 P-陶瓷涂层三部分组成.

2. 研制该生物材料体系的核心是应用最新发展的金属等离子注入沉积法施加氮化硅过渡层, 该过渡层大大地提高了钛合金与 P-陶瓷涂层的结合强度和整个材料体系的抗弯强度.

3. 对钛合金、氮化硅过渡层以及 P-陶瓷涂层形成的多层界面的高分辨透射电子显微象和它相应的 EDS 能谱研究表明, 钛合金与氮化硅过渡层之间较高的结合强度来自氮化硅的

等离子注入钛合金. 而氮化硅过渡层与 P- 陶瓷涂层之间较好的结合来源于较小的热失配.

参 考 文 献

- 1 李佐臣. 生物工程用钛合金的研究现状与进展. 94' 秋季中国材料研讨会论文摘要集. 北京: 中国材料研究学会, 1994. 3352-3353
- 2 Guan L M, Sato Y, Wadamete M, *et al.* *Hiroshima Daigaku Zasshi*, 1997, **29** (1): 108-114
- 3 Mudford L, Curtia R W, Walter J D. *J Dent*, 1997, **25** (5): 415-421
- 4 Lee D D, Nagras A. *Patent, PCT Int Appl WO 9726026*. 1997
- 5 Okazaki Y, Nishimura E, Rao S, *et al.* *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 1997, **61** (5): 462-469

Interfaces Between Metal and Ceramics and Their Microstructures in Bio-material

WEN Shu-Lin WANG R S[†] WELSCH G E[†]

(State Key Lab on High Performance Ceramics & superfine Microstructure, Shanghai Institute of
ceramics, chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

[†](Dpt. of Materials Science and Engineering, Case Western Reserve University, 10900 Euclid Avenue,
Cleveland, Ohio 44106, U.S.A)

Abstract

The present research shows that the composite with Ti (or its alloys) as a substrate and commercial porcelain as its coating has been proved to be quite effective to resolve bio-compatibility problem since the porcelain, which contains mainly Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , Na_2O , possesses best bio-compatibility with human tissues. Moreover, the above composite adding a thin layer of Si_3N_4 between the Ti substrate and porcelain coating has been proved to be even more effective to resolve present problem due to the adhesion between the substrate and the porcelain coating quite strengthened. These composites are successfully applied to the present application and may open new application fields since the problems have been effectively resolved. The present investigation not only gives the chemical composition, the technical process and the performance of the composites, but also gives their microstructure details.

Key words Ti-alloy-ceramic interface, Si_3N_4 coating, electron microstructure