

文章编号:1004-7220(2010)01-0021-05

钛合金表面 TiO_2 图案化薄膜的溶胶凝胶法 制备及其性能研究

刘颖, 张文光

(上海交通大学 机械与动力工程学院, 上海 200240)

摘要: 目的 改善钛合金植入体的长期机械稳定性。方法 通过溶胶凝胶工艺和浸渍提拉技术,以钛酸丁酯 (TEOT) 为前驱体,加入聚乙二醇(PEG)作为模板剂,在钛合金基片上制备了 TiO_2 微纳图案化薄膜,通过 AFM 研究了 PEG 的加入量对薄膜表面微观形貌的影响,并利用光学接触角测量仪与 UMT-2 型摩擦磨损试验机对薄膜的浸润性及摩擦学性能进行了研究。结果 当 PEG 浓度增至 3.5 g/100 mL 时,样品表面呈现出较为规则的平行排列的沟槽状结构;具有图案化结构的 TiO_2 薄膜的耐磨性较未加入模板剂的 TiO_2 溶胶凝胶薄膜有明显提高。结论 可以通过控制模板剂的用量来实现对 TiO_2 薄膜图案化特征的渐变控制,并证明了特定的图案化微观结构可以提高薄膜的抗磨损性能。

关键词: TiO_2 图案化薄膜; 钛合金; 溶胶凝胶法; 摩擦学性能; 耐磨性

中图分类号: TG146.23; TQ174 **文献标志码:** A

Preparation and characteristics of patterned TiO_2 thin film on TC4 made by sol-gel method

LIU Ying, ZHANG Wen-guang (School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Objective To improve the long-term biocompatibility and mechanical stability of Titanium alloy implants. **Method** Micro-nano patterned TiO_2 thin films have been prepared on TC4 substrates via a sol-gel dip-coating method with $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (TEOT) as precursor and polyethylene glycol (PEG) as organic template. The influence of PEG concentration upon the morphology of the target films has been studied by using AFM. The wettability and tribological properties of the target films have been studied by means of optical contact angle measuring instrument and UMT-2. **Results** When increasing the PEG concentration to 3.5 g/100 mL, a parallel arranged groove structure can be obtained on the surface of the sample; compared with TiO_2 sol-gel film without adding organic template, the wear resistance of the patterned film is better. **Conclusions** The feature of the patterned TiO_2 films can be controlled by adding different amount of organic template; and it has been proved that a certain kind of patterned structure can improve the wear resistance of the film.

Key words : Patterned TiO_2 thin film; Titanium alloys; Sol-gel method; Tribological property; Wear resistance

医用钛合金因质地轻、力学性能优异,所以被大量用于硬组织植入物的修复和置换。但其在生物相

容性^[1]及耐磨性能^[2]方面的性能不足将造成植入体的远期松动与失效,严重限制了其在医疗领域的

收稿日期:2010-01-04

基金项目:国家自然科学基金项目(30300078),上海交通大学医工(理)交叉基金项目(YG2007MS17),教育部留学归国人员科研启动基金。

作者简介:刘颖(1984-),女,研究方向:表面工程与微纳米涂层研究。

通讯作者:张文光,E-mail:zhwg@sjtu.edu.cn。

应用。因此,通过在医用钛合金表面覆盖生物活性陶瓷涂层以改善植入体表面性能,制成能够满足人体临床应用的硬组织替代修复材料仍是当今的研究热点。目前对于生物陶瓷层在成膜机理、物化性质及其生物相容性方面的研究工作已取得了阶段性成果^[3]。近年来,诸多研究表明,微纳图案化基底对蛋白质、细胞的黏附与铺展以及对细胞后续的生存生长有直接影响^[4-5],随着微纳图案化技术在生物材料研究中的应用,有望得到具有特定生物功能性的材料^[6-7],同时也可以改进其摩擦学性能。因此,对具有特定图案化微观结构的生物薄膜的制备及其性能进行深入研究具有重要的科学意义和实用价值。

在众多的微纳图案化制造工艺中,溶胶凝胶法在氧化物薄膜制备方面具有不可比拟的优越性^[8]:(1)工艺简便,设备要求低;(2)化学剂量较容易控制,能从分子水平上设计制备材料;(3)成膜致密、均匀,适于复杂表面或大面积制备。以往的大量研究表明,它是一种在玻璃表面制备 TiO₂ 多孔薄膜的简单有效的方法^[9-10],并可以通过控制模板剂的添加量来有效控制孔径和孔密度,本文将其应用于医用钛合金表面制备图案化生物陶瓷薄膜,探索其可行性和有效性。

1 方法

1.1 TiO₂ 溶胶凝胶薄膜的制备

钛合金 TC4 样品经打磨后,分别用丙酮和去离子水超声清洗 15 min 备用。用精确量筒量取 34 mL 钛酸正丁酯 (TEOT) 溶于 180 mL 无水乙醇溶剂中,在恒温磁力搅拌器上进行强力搅拌。为抑制 TEOT 的水解,加入一定量的二乙醇胺 (DEA) 作络合剂,常温下搅拌,使 TEOT、无水乙醇、DEA 充分混合。然后将水和乙醇的混合溶液缓慢滴加到上述溶液中,搅拌 1 h 之后再分别加入不同量的聚乙二醇 (PEG, 相对分子量为 1000) 作为模板剂,继续搅拌 2 h,得到黄色透明稳定的溶胶。选择 3 种 PEG 浓度 (分别为 15 g, 25 g, 35 g/L, 相应样品编号 1, 2, 3) 来研究模板剂用量对样品微观形貌的影响。将清洗干净的钛合金基片匀速浸入配制好的溶胶中,静置一段时间后,以 6 cm/min 的提拉速度垂直向上提拉,150 °C 下干燥 5 min 后在无尘空气中冷却 5 min,重复上述操作 5 次,制备多层薄膜。镀完最后一层膜

后,将其在 150 °C 下干燥 30 min。将干燥后的样品放入箱式高温电阻炉中,以一定的速度缓慢升温至 550 °C 保温 1 h,自然冷却至室温,即可得到 TiO₂ 溶胶-凝胶薄膜。

1.2 性能表征

TiO₂ 溶胶凝胶薄膜的表面微观形貌通过美国 Digital Instruments (DI) 公司的 Nanoscope IIIa 原子力显微镜 (AFM) 采用轻敲模式 (Tapping) 进行观察。利用光学接触角测量仪 (DSA100) 对样品与蒸馏水和 50 g, 100 g/L 浓度的牛血清溶液的接触角进行测量以表征其浸润性,每个样品平行测定 3 次,取平均值。

采用 UMT-2 型摩擦磨损试验机评价样品的摩擦学性能。对偶件选用 $\Phi 3$ mm 的 GCr15 钢球,试验条件:法向载荷 3 N、5 N,滑动行程 7 mm,滑动速度 18 cm/min,室温。摩擦系数由试验机自动记录,当摩擦系数达到一稳定值 (基底在相同实验条件下达到的摩擦系数稳定值) 时,认为薄膜已磨穿,并以此时的滑动循环次数作为薄膜的耐磨寿命来表征其摩擦学性能。

2 实验结果

2.1 薄膜的表面形貌

由图 1(a)、(b)、(c) 可以看出,随着 PEG 的浓度不断增加, TiO₂ 薄膜图案化特征逐渐明显。当 PEG 浓度为 15 g/L 时,钛合金表面被 TiO₂ 溶胶凝胶层的致密均匀的纳米级颗粒晶体完全覆盖,表面较为平整未出现明显的图案化结构 (图 1(a))。在 PEG 浓度增至 25 g/L 时,样品 2 表面呈现出波纹状结构 (图 1(b)),并有沿同一方向排列的趋势,另外可以观察到此时 TiO₂ 颗粒晶体的尺寸较样品 1 有所增大。继续将 PEG 浓度增至 35 g/L,如图 1(c) 所示,样品 3 表面呈现出较为规则的平行排列的沟槽状结构,槽宽约为 200 nm。

2.2 薄膜的浸润性能

从表 1 可以看出样品 1, 3 的浸润性能较为相似,都表现为在蒸馏水中的接触角略低于在较高浓度 (100 g/L) 牛血清溶液中的接触角,而在较低浓度 (50 g/L) 的牛血清溶液中接触角最大。在三种样品中,样品 2 在蒸馏水和较高浓度 (100 g/L) 的牛血清溶液中的接触角都较大,分别为 94° 和 93°,并且其

在3种溶液中的接触角变化趋势与其他两种样品正好相反。

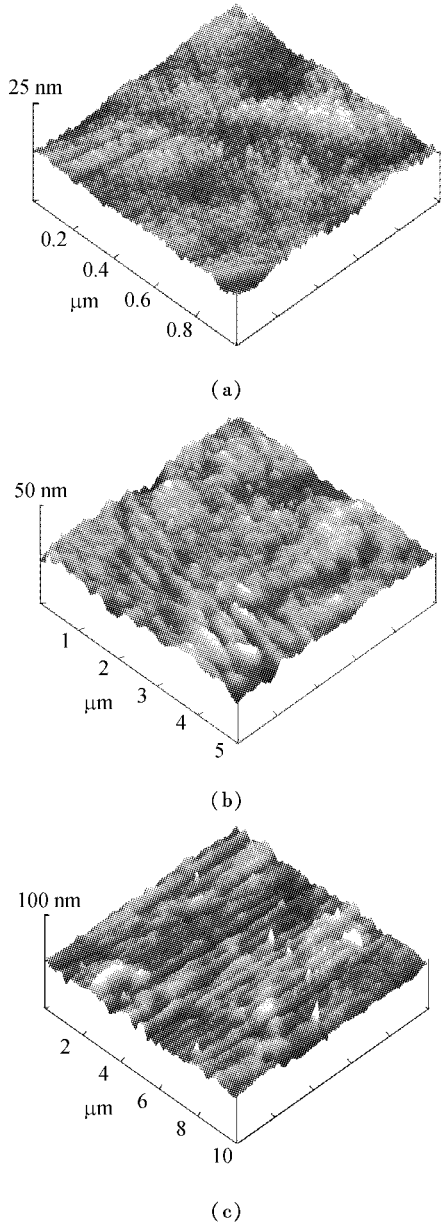


图1 添加不同质量 PEG 所生成的图案化 TiO₂ 薄膜的 AFM 形貌照片: (a) 1.5 g/100 mL; (b) 2.5 g/100 mL; (c) 3.5 g/100 mL

Fig.1 AFM images of the surface morphology of TiO₂ films prepared from the precursor solution containing PEG: (a) 1.5 g/100 mL; (b) 2.5 g/100 mL; (c) 3.5 g/100 mL

2.3 薄膜的摩擦学性能

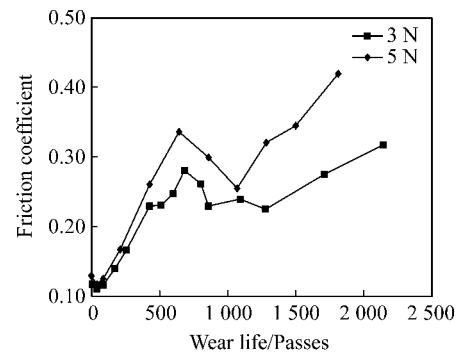
如图 2(b) 所示, 当钛合金直接同钢球对磨时, 其表面很快发生磨损并产生磨粒, 导致摩擦系数快速升高到一稳定值约 0.4, 其可作为判断涂层磨穿

失效的依据。图 2(a) 为样品 2 在载荷分别为 3 N 和 5 N 时的摩擦学结果, 可以看出其在较高载荷(5 N)和较低载荷(3 N)下摩擦系数变化趋势相似, 即摩擦系数快速上升后下降到一定值再逐渐升高。另外, 这种图案化薄膜具有较好的耐磨性能, 在较低载荷(3 N)和较高载荷(5 N)下其耐磨寿命分别为超过 2 000 次和约 1 700 次。

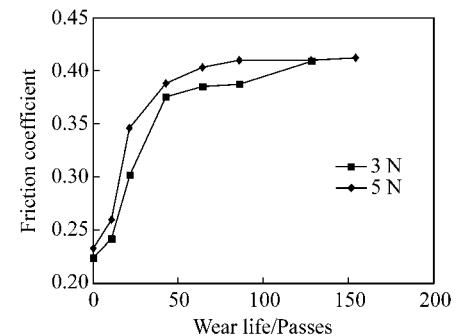
表1 样品的接触角测量结果

Tab.1 Result of samples' contact angles

	样品编号								
	1			2			3		
牛血清浓度/g · L ⁻¹	0	50	100	0	50	100	0	50	100
接触角/°	76	87	80	94	80	93	76	85	82



(a)



(b)

图2 在载荷分别为 3 N 和 5 N 时样品与钢球对磨的摩擦学结果: (a) 样品 2; (b) 钛合金

Fig.2 Tribological results of different samples sliding against steel ball under 3 N and 5 N: (a) sample 2; (b) TC4

3 讨论

由图 1(a)、(b)、(c) 可以看出, 通过控制模板

剂 PEG 的用量来实现对图案化特征的渐变控制。其作用机理为:PEG 是一种非离子型表面活性剂,在通常情况下,他的分子是一根锯齿形的长链,当溶于水时,长链变成曲折形,其胶束在溶胶-凝胶体系中具有包裹颗粒和连接颗粒的作用。前者限制了单个颗粒的长大,后者使颗粒集结形成簇团,由于 Brownian 运动,这些小簇团相互碰撞或渗透,形成大簇团,逐步形成由 PEG 胶束和溶胶粒子构成的三维网络结构,而这种三维网络结构可以通过 PEG 的浓度来控制。经过高温灼烧除去 PEG 高分子后,便可以得到特定的图案化表面结构。

另外,以往的大量研究表明,采用与本文相似工艺方法在玻璃表面制备出的是与图 1(c)中微观结构完全不同的多孔 TiO₂ 薄膜,推测此为玻璃与钛合金的物化性质以及表面能差异较大所致,这在钛合金表面制备新型的图案化结构提供了巨大的可能。

样品 3 表面沟槽结构呈规则平行排列,且宽度深度波动较小,推测其具有与样品 1 的平整表面相似的表面粗糙度。而表面粗糙度是影响固体表面浸润性的主要因素之一,因此样品 1、3 的表现出较为相似的浸润性能。样品 2 在 3 种溶液中的接触角变化趋势与其他两种样品正好相反,说明其有着与其它两种样品不同的浸润机理,这可能是由于样品 2 的颗粒晶体的尺寸较大导致其表面粗糙度和表面能与其它两种样品差异较大引起的。

张文光等^[11]利用静动摩擦系数测定仪评价了几种不同的钛合金表面改性层的摩擦学性能,结果表明 TiO₂ 溶胶-凝胶薄膜在 3 N 载荷下的抗磨损寿命小于 100 次。从图 2(a)可以看出具有波纹状图案化结构的 TiO₂ 薄膜的耐磨性能明显优于未加入模板剂 TiO₂ 溶胶凝胶薄膜。这可能是由于按一定方向性排列的微纳图案结构在载荷作用下较易产生塑形变形,对微裂纹和磨粒的产生有一定的抑制作用。实验证明了特定的图案化微观结构可以提高薄膜的抗磨损性能,这为发展新型耐磨人工关节提供了理论依据。

4 结论

(1) 本论文通过溶胶凝胶工艺和浸渍提拉技术,采用钛酸丁酯为主要原料,用表面活性剂聚乙二

醇做模板剂,以无水乙醇为溶剂,在钛合金表面成功制备了 TiO₂ 微纳图案化薄膜,并研究了模板剂用量对样品微观形貌的影响。

(2) 随着 PEG 的浓度不断增加,TiO₂ 薄膜图案化特征逐渐明显。当 PEG 浓度增至 35 g/L 时,样品表面呈现出较为规则的平行排列的沟槽状结构,说明可以通过控制模板剂的用量来实现对图案化特征的渐变控制。

(3) 样品 1、3 的浸润性能较为相似,这可能与其均匀规则的表面结构有关。样品 2 在三种溶液中的接触角变化趋势与其它两种样品正好相反,说明其有着与其它两种样品不同的浸润机理。

(4) 具有波纹状图案化结构的 TiO₂ 薄膜的耐磨性能较未加入模板剂 TiO₂ 溶胶凝胶薄膜有明显提高,在较低载荷(3 N)下其耐磨寿命大于 2 000 次。证明了特定的图案化微观结构可以提高薄膜的抗磨损性能,为发展新型耐磨人工关节提供了理论依据。

参考文献:

- [1] Liang Fanghui, Wang Keguang, Zhou Lian. Formation of apatite on porous Titanium in different supersaturated calcification solution [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(2): 166-170.
- [2] Wenguang Zhang, Weimin Liu, Ying Liu. Tribological behaviors of single and dual sol-gel ceramic films on Ti-6Al-4V [J]. Ceramics International, 2009, 35(4): 1513-1520.
- [3] Li Yonghua, Tan Wen, Zheng Jie, et al. Surface modification of biomedical Titanium alloy [J]. Metallic Functional Materials, 2008, 15(2): 45-48.
- [4] Gustavo Mendonca, Daniela B. S. Mendonca, Francisco J. L. Aragao et al. Advancing dental implant surface technology-From micron-to nanotopography [J]. Biomaterials, 2008, 29: 382-383.
- [5] Sumona Sarkar, George YL. Development and characterization of a porous micro-patterned scaffold for vascular tissue engineering applications [J]. Biomaterials, 2006, 27: 4775-4782.
- [6] Ren Huilan, Yang Ping, Lu Xiong, et al. Progresses of biomaterial surface micropattern research [J]. Metallic Functional Materials, 2007, 38: 1822-1825.
- [7] HU Shiqiong, WANG Xianghui, LIU Enqing, et al. Preparation of the topographed-TiO₂ films and the influence on the adhesion behavior of endothelial cell [J]. Journal of

- Function Materials and Devices, 2008, 14(3): 597-602.
- [8] Liu Yanmei, Bu Shaojing, Jin Zhengguo, *et al.* Review of progress in nanocrystalline TiO₂ porous thin films [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2004, 4: 63-68.
- [9] Hong Li, Gaoling Zhao, Bin Song. Preparation of macroporous and mesoporous TiO₂ film with various solvents [J]. Materials Letters, 2008, 62: 3395-3397.
- [10] Nan Yao, Shengli Cao, King Lun Yeung. Mesoporous TiO₂-SiO₂ aerogels with hierarchal pore structures [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 117: 570-579.
- [11] Zhang Wenguang, Wang Chengtao, Liu Weimin. Tribological behavior of surface-modified layers on Ti alloy [J]. Tribology, 2003, 23(2): 91-94.

(上接第 20 页)

- [4] Larry L, Hench Julia M, Polak. Third-Generation Biomedical Materials [J]. SCIENCE, 2002, 295: 1014-1017.
- [5] Hench LL, Xynos I., Edgar A 等. 无机材料学报, 2002, 17 [5]: 807-909.
- [6] 蒋挺大, 张春萍. 胶原蛋白 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 1-15.
- [7] Xiaofeng Chen, Yongchun Meng, Yuli Li, *et al.* Investigation on bio-mineralization of melt and sol-gel derived bioactive glasses [J]. Applied Surface Science, 2008, 255(2): 562-564.
- [8] 顾其胜, 侯春林, 徐政主. 实用生物医用材料学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005: 67.
- [9] Ana Maria de Guzzilepis, Gilberto Goissis, and Dilipk. Dasgupta. Dielectric and Pyroelectric Characterization of Anionic and Native Collagen [J]. Polymer Engineering and Science, 1996, 36(24): 2932-2938.
- [10] 叶易春, 但卫华, 曾睿. 酶法提取牛腱胶原的研究 [J]. 中国皮革, 2005, 34(7): 4-7.
- [11] Frushour BG., Koenig JL. Raman spectroscopy of proteins [J]. Advances in Infrared and Raman Spectroscopy. 1975, (1): 35-97.