

等离子喷涂制备 HA/MO 纳米管 复合涂层及性能分析

许莹, 赵思坛, 蔡艳青, 魏子琰

(华北理工大学 材料科学与工程学院, 河北 唐山 063210)

摘要: **目的** 提高生物医用钛合金涂层的结合力与生物活性。**方法** 采用阳极氧化法在 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金表面先制备纳米氧化管, 接着通过等离子喷涂法在纳米氧化层表面喷涂 HA 生物涂层, 制备 HA/MO 纳米管复合涂层, 对合金进行表面改性。在等离子喷涂法制备复合涂层时, 通过改变喷涂电压和喷涂距离, 对涂层的显微结构和物相组成进行探究, 获得最佳制备工艺参数, 同时对最佳工艺参数制备的复合涂层, 通过电化学工作站实验、自动划痕仪测试、仿生矿化法试验和 MTT 法(四唑盐比色法)试验, 分别评价复合涂层的耐腐蚀性能、附着力、生物活性和细胞毒性。**结果** 在钛合金用阳极氧化法预处理的前提下, 通过等离子喷涂制备 HA/MO 纳米管复合涂层, 当喷涂电压为 40 V、喷涂距离为 100 mm 时, 制备出的 HA/MO 纳米管复合涂层涂覆均匀, 涂层厚度在 50 μm 左右, 耐蚀性得到提高, 结合力最佳, 为 14.8 N。HA/MO 纳米管复合涂层具有良好的生物活性, 通过培养细胞进行毒性实验, HA/纳米管复合涂层试样的毒性分级为 0 级, 对细胞无影响, 且从细胞增殖速率分析, 试样表现出优异的细胞活性, 对细胞的生长速率促进效果最好。**结论** HA/MO 纳米管复合涂层可以有效提高耐蚀性和结合强度, 同时提高材料的生物活性。

关键词: 钛合金; HA/MO 纳米管复合涂层; 等离子喷涂; 表面改性; 耐腐蚀性; 生物活性

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)07-0042-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.006

Preparation and Performance Analysis of HA/MO Nanotube Composite Coating by Plasma Spraying

XU Ying, ZHAO Si-tan, CAI Yan-qing, WEI Zi-yan

(College of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, china)

ABSTRACT: To improve the binding force and biological activity of biomedical titanium alloy coatings. In this paper, nanometer oxide tube was prepared on the surface of the Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta alloy by anodizing method, and then HA biological coating was sprayed on the surface of the nano-oxide layer by plasma spraying method. the composite coating of HA/MO nanotubes was prepared to modify the surface of the alloy. During the preparation of the composite coating by plasma

收稿日期: 2020-06-01; 修订日期: 2020-07-01

Received: 2020-06-01; Revised: 2020-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(51874140); 河北省自然科学基金钢铁联合基金(C2018209270)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51874140) and Natural Science Foundation of Hebei (C2018209270)

作者简介: 许莹(1971—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为功能金属材料。邮箱: xuyingddddd@163.com

Biography: XU Ying (1971—), Female, Doctor, Professor, Research focus: functional metal materials. E-mail: xuyingddddd@163.com

引文格式: 许莹, 赵思坛, 蔡艳青, 等. 等离子喷涂制备 HA/MO 纳米管复合涂层及性能分析[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 42-52.

XU Ying, ZHAO Si-tan, CAI Yan-qing, et al. Preparation and performance analysis of HA/Mo nanotube composite coating by plasma spraying[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 42-52.

spraying, the microstructure and phase composition of the coating were investigated by changing the spraying voltage and spraying distance, and the optimum preparation process parameters were obtained. The corrosion resistance, adhesion, bioactivity and cytotoxicity of the composite coating were evaluated by electrochemical workstation test, automatic scratch tester test, biomimetic mineralization test and MTT method (tetrazolium salt colorimetric method). On the premise of anodizing pretreatment of titanium alloy, HA/MO nanotube composite coating was prepared by plasma spraying. When the spraying voltage was 40 V, the spraying distance was 100 mm, the coating thickness was about 50 μm , and the corrosion resistance of the coating was improved. The binding force of the coating is increased, and the binding force is 14.8 N; HA/MO nanotube composite coating has good biological activity, through the culture of cells for toxicity experiments, HA/MO nanotube composite coating sample toxicity grade 0, no effect on cells, and from the cell proliferation rate analysis, the sample showed excellent cell activity, the best effect on cell growth rate promotion. HA/MO nanotube composite coating can effectively improve the corrosion resistance and bonding strength of the coating, while improving the biological activity of the material.

KEY WORDS: titanium alloy; HA/MO nanotube composite coating; plasma spraying; surface modification; corrosion resistance; bioactivity

钛合金因其良好的生物相容性及优异的力学性能,在生物医用材料方面受到关注,但钛合金属于惰性材料,无生物活性^[1-2],在人体内与人体组织的融合性不佳,容易导致人体内的免疫系统与植入体发生排斥反应,且钛合金长期存在于人体会有部分金属离子溶出,易引起人体组织坏死^[3-4]。目前,研究人员常通过表面改性方法改变钛合金无生物活性及金属离子溶出等问题^[5-6]。

本课题组前期依据第一性原理以及 d 电子合金设计理论优化设计低弹性模量 β 钛合金配方成分,利用粉末冶金技术制备了不含有毒元素的 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金,弹性模量达到 27.59 GPa,抗压强度为 635 MPa,其弹性模量与人体骨弹性模量(10~30 GPa)很接近,抗压强度与人体骨(1~200 MPa)相比也更加优秀,但该材料也属于惰性材料,缺乏生物活性,因此需要对其表面进行改性。目前,表面改性方式主要有在钛合金表面进行微纳米改性以及涂覆活性涂层。经研究发现在钛合金表面通过制备的 TiO_2 纳米管,纳米结构表面具有高表面能及中空结构等特征,促进了细胞在其表面增殖与分化,改善了钛合金的生物相容性^[7-8]。本课题组^[9]前期通过阳极氧化法可以在各种金属与合金表面制备纳米结构表面,即在钛基表面原位构建 TiO_2 纳米管,实验表明, TiO_2 纳米管提高了钛表面的润湿性,同时增强了钛的耐腐蚀性。同时,阳极氧化法是一种易于实现的电化学方法,可以在各种合金与金属表面产生均匀可控的纳米结构表面^[10]。但阳极氧化制备的 TiO_2 纳米管与基体的结合强度不佳,表面涂层易脱落,制约了其在临床中的应用^[11]。

常用的生物活性涂层有磷灰石类涂层、生物活性玻璃涂层、新型分子筛涂层等,其中羟基磷灰石(简称 HA)是组成生物骨骼和牙齿的主要无机成分,对人体无毒无害,是应用最广泛的生物材料^[12-13],动物实验表明,有 HA 涂层的植入物可减少合金离子在动

物体内的溶出,并且可以促进新骨的形成速度^[14],但 HA 涂层与钛基体的热膨胀系数不匹配,导致二者的结合强度不高^[15]。研究发现^[16],在合金表面制备以 TiO_2 为添加剂的 HA 的复合涂层,可以提高涂层的界面结合强度。

目前制备 HA 生物陶瓷涂层的方法有:等离子喷涂、化学气相沉积、溶胶-凝胶法、电泳沉积法等^[17-18]。相较而言,等离子喷涂技术是美国食品药品监督管理局批准的唯一制备生物医用涂层^[19]的方法,其发展相对成熟。等离子喷涂涂层和基体的结合强度与其工艺制备参数有很大关系^[20],吴艳鹏等人^[21]在高铝合金表面制备 Al_2O_3 -3% TiO_2 复合涂层,通过优化等离子喷涂工艺参数,制备的涂层的结合强度与表截面硬度都得到了改善。因此,研究等离子喷涂的工艺参数对于提高涂层质量至关重要。

基于以上研究,本文采用阳极氧化法在 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金表面先制备纳米氧化管,由于合金中掺杂的元素较多,合金表面不仅生成了 TiO_2 纳米氧化层,含量较高的其他合金元素(如 Nb 元素)同样以氧化物的形式存在于纳米管阵列中,因此统称为 MO 纳米氧化层,MO 即金属氧化物统称;接着通过等离子喷涂法在纳米氧化层表面喷涂 HA 生物涂层,制备 HA/MO 纳米管复合涂层,对合金表面进行改性。等离子喷涂法制备复合涂层时,通过改变喷涂电压和喷涂距离,对涂层的显微结构和物相组成进行探究,获得最佳制备工艺参数,同时对最佳工艺参数制备的复合涂层进行耐腐蚀性、结合力、生物相容性的测试,使 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金能更好地应用于临床医学。

1 试验

1.1 实验原料

实验所用原料如表 1 所示。

表 1 实验原料
Tab.1 Experimental raw materials

Name of raw material	Purity
Absolute ethyl alcohol	AR
HNO ₃	AR
HF	AR
HCl	AR
H ₃ PO ₄	AR
NaF	AR
Tantalum powder	99.9%
Hydroxyapatite powder	99.9%

1.2 复合涂层的制备

1.2.1 阳极氧化法制备 MO 纳米氧化层

将烧结完成的 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金片用 80#—2000#砂纸逐级进行单方向打磨,接着将打磨好的钛合金进行腐蚀,腐蚀液是 1% (质量分数) HF 溶液和 3% (质量分数) HNO₃ 溶液以体积比 1:1 混合制备,腐蚀时间为 1 min,将腐蚀好的合金试样用去离子水进行冲洗,去掉合金表面的腐蚀液,烘干进行阳极氧化处理。阳极氧化采用直流电源提供 25 V 直流电压,电解质溶液选取 1 mol/L H₃PO₄ 溶液和 0.9% (质量分数) NaF 混合溶液,氧化时间选择 120 min。通过电化学处理的样品放在马弗炉中,以 5 °C/min 的升温速率加热至 300 °C 热处理 2 h,在合金表面构建出纳米氧化层。

1.2.2 等离子喷涂制备 HA/MO 纳米氧化层复合涂层

采用等离子喷涂法对阳极氧化后的钛合金进行喷涂。为防止喷枪堵塞,将要喷涂的羟基磷灰石粉末放入真空干燥箱中干燥 2 h 后,装入微细送粉器。将带有纳米氧化层的钛合金片放入等离子喷腔室,作为喷涂基底,打开电源后对设备预热,同时设置喷枪移动程序,设置喷涂参数,预热完成后开始送粉。本实验根据羟基磷灰石的熔点,将喷涂电压分别设置为 30、40、50 V,喷涂距离分别设置为 150、125、100 mm。

1.3 性能测试及组织观察

1.3.1 物相分析

实验采用 D/MAX2500 型 X 射线衍射仪(日本理学株式会社生产)进行材料的物相分析。材料测试条件: Cu 靶 K α , 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 衍射速度 10 (°)/min, 材料 2 θ 范围 20°~80°, 掠射角 0.5°, 步长 0.02°。

1.3.2 微观形貌分析

实验采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(日本日立仪器公司生产)进行材料的微观形貌分析,利用其自带的能谱仪(EDS)对材料表面元素进行分析。

扫描电镜工作参数为:电子枪为冷场发射电子源,加速电压为 0.5~30 kV,实验选取 15 kV 电压,放大倍率为 20~80 万倍。

1.3.3 耐腐蚀性测试

试样的动电位极化曲线通过电化学工作站(Princeton Versa STAT 4)获得。采用三电极体系,工作电极为需要测试的试样,对电极为铂片电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极。测试前在开路电位下浸泡 5 min,扫描速度为 1 mV/s,利用软件绘制出 Tafel 曲线,获得被测试样的自腐蚀电位 (E_{corr})、自腐蚀电流密度 (J_{corr}) 及极化曲线的斜率,通过公式(1)计算腐蚀电阻 R_p 。

$$R_p = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2.303(\beta_a + |\beta_c|)J_{\text{corr}}} \quad (1)$$

式中: β_a 为阳极极化斜率; β_c 为阴极极化斜率; J_{corr} 为自腐蚀电流密度 (A/cm²)。

1.3.4 结合力测试

实验采用 WS-2005 涂层附着力自动划痕仪(兰州中科凯华科技开发有限公司)对涂层的结合力进行测试。自动划痕仪压头为金刚石压头(120°),移动试样,使压头划过镀层表面,以涂层从基体剥落的临界载荷 L_c 来表征涂层的结合强度。其中加载速率为 100 N/min,划痕速率为 10 mm/min,试验载荷为 100 N,划痕长度为 4 mm,加载精度为 0.1 N。

1.3.5 生物活性测试

利用仿生矿化法,配制模拟体液,将样品放入体液中浸泡 14 d,观察样品表面生成羟基磷灰石情况来评价试样的生物活性。模拟体液(Simulated body fluid, SBF)主要原料如表 2 所示。将试样放入干净的塑料烧杯中,并加入适量新鲜的 SBF 溶液,用保鲜膜密封,放在恒温水浴锅中 36.5 °C 保温。每 2 天更换一次 SBF 溶液,经 14 d 后将样品取出,用去离子水轻轻冲洗试样表面残留的溶液,并将试样放入干燥箱中进行干燥,最后利用 SEM 结合 EDS 分析实验后样品 Ca、P 的含量。

表 2 模拟人体体液配方
Tab.2 Chemical composition of simulated body fluid

Number	Reagent	Quality
1	NaCl	8.035 g
2	NaHCO ₃	0.355 g
3	KCl	0.255 g
4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.231 g
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.311 g
6	1.0 mol/L HCl	39 mL
7	CaCl ₂	0.292 g
8	Na ₂ SO ₄	0.072 g
9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6.118 g

1.3.6 细胞毒性测试

毒性检测主要是评价生物材料对细胞生长状况的影响。通过对放入试样后培养细胞的数量、细胞的形态学观察及死亡分解的细胞数量和弥散范围等方面来判断材料的毒性情况。评价材料细胞毒性的方法是四唑盐比色法（MTT 法），根据活细胞中脱氢酶将四唑盐还原成不溶于水的蓝紫色产物量来评价材料细胞的毒性。

实验采用成骨细胞来进行四唑盐比色法进行毒性检测，实验所用材料与设备为：MC3T3-E1 成骨细胞、DMEM 培养液、胎牛血清、MTT、二甲基亚砜（DMSO）、细胞培养瓶、96 孔细胞培养板、24 孔细胞培养板、离心机、CO₂ 细胞培养箱、酶联免疫酶标仪和荧光显微镜。

将 MC3T3-E1 成骨细胞放入细胞培养板中进行复苏培养，将复苏培养的细胞用胰蛋白酶将其溶解出来，并进行离心得到细胞，在细胞中加入含有胎牛血清的 DMEM 培养液制成细胞悬浮液，在 96 孔细胞培养板中每孔注入 150 μL 细胞悬液，并将准备好的试样放入细胞悬浮液中，进行细胞培养，每组试样设置空白组进行对照。在分别培养 1、3、5 d 后，在含有试样的细胞培养板和空白试样组中分别加入 MTT 溶液，培养后在培养板的每孔加入二甲基亚砜，测定各孔吸光度值（OD 值），并根据细胞的吸光度值计算各组细胞的相对增殖率（RGR），通过公式（2）进行计算。按表 3 细胞毒性评分标准进行分级评测。

$$RGR\% = \frac{OD_{\text{实验组}}}{OD_{\text{阴性对照组}}} \times 100\%$$
 (2)

表 3 细胞增殖百分率与细胞毒性级的对应关系
Tab.3 Relationship between the cell RGB and the grade of cytotoxicity

RGR/%	≥100	75~99	50~74	25~49	1~24	0
Toxicity grade	0	1	2	3	4	5

2 结果及分析

2.1 MO 纳米管表面形貌与成分分析

图 1 是通过 SEM 观察 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金表面纳米管形貌照片，可以看出 MO 纳米管孔径大小相对均匀，为了进一步分析纳米管的结构，对具有纳米氧化层的样品进行了透射电镜分析。图 2 为经过 FIB 切样制备出的合金样品薄片的透射电镜图，从图 2 可以清楚地看到，合金基体由于结构致密，电子不易透过而呈现暗色，在合金基体表面有一层较亮的过渡层，在过渡层之上为生长出来的纳米管结构，较亮的区域为切开的纳米管断层，其厚度较薄，成像较亮，在亮区周围为纳米管的管壁结构，成像较暗。在纳米管与过渡层之间的区域成像较亮，说明在纳米氧化管

与基体界面有孔隙存在，这也解释了为何纳米管与基体结合力较差。从透射电镜的显微结构成像可清晰地看出，纳米管为单层纳米管，且排列有序均匀，生长长度约为 100 nm，壁厚约为 15 nm。图 3 为 Ti-10Mo-

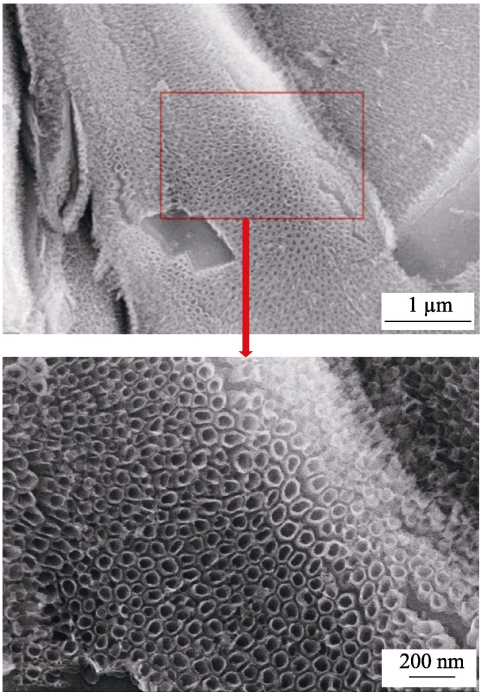


图 1 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金表面纳米管照片
Fig.1 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta alloy surface nanotubes photo

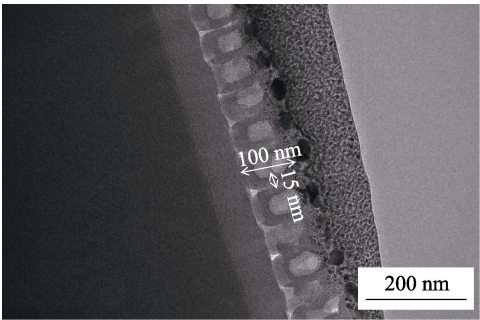


图 2 纳米管透射电镜图
Fig.2 Transmission electron microscope diagram of nanotube

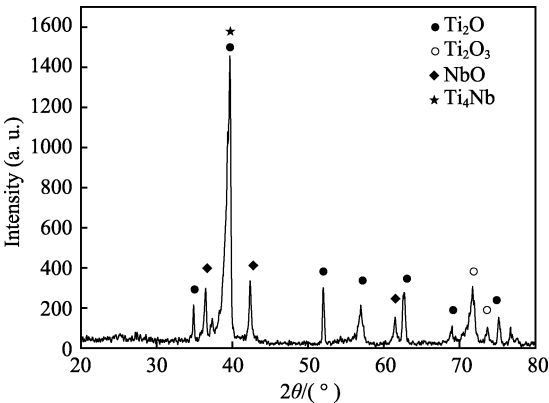


图 3 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金表面纳米管的 XRD 图谱
Fig.3 XRD of Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta alloy surface nanotubes

28Nb-3Zr-6Ta 合金表面纳米管 XRD 图, 通过对纳米管进行 XRD 衍射分析, MO 纳米管主要由大量的钛的氧化物以及少量铌的氧化物组成, Nb 是 β 稳定元素, 在合金中一般会富集在 β 相区域, 可以推断该点的纳米管是在 β 相区域生长的。合金表面覆盖一层排列高度有序的 MO 纳米管, 质量较好, 在这种状态下有利于形成均匀致密的复合涂层。

2.2 等离子喷涂制备 HA/MO 纳米管复合涂层

2.2.1 喷涂电压对 HA/MO 纳米管复合涂层的影响

设置喷涂电压分别为 30、40、50 V, 在 100 mm 的喷涂距离下进行喷涂, 送粉速率为 18 r/min。为了分析涂层的微观组织结构以及对涂层表面进行物相分析, 分别对不同电压下制备的复合涂层进行 SEM 分析和 XRD 分析。图 4 是不同喷涂电压下制备的 HA/MO 纳米管复合涂层的扫描电镜及能谱图。从能谱图可以看出, 不同喷涂电压下羟基磷灰石已经喷涂在纳米管基体表面, 并且羟基磷灰石分解为 Ca、P、O 三种元素。

图 5 为不同喷涂电压下的涂层的 XRD 图, 等离

子喷涂后, 羟基磷灰石发生了一些变化, 起始为高纯羟基磷灰石粉末, 随着电压的改变, 在 XRD 谱线中都出现了一些新的相, 这些相为 CaO 以及 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 说明 HA 在喷涂过程中发生了热分解。当喷涂电压为 30 V 时, 试样中合金基体的衍射峰强度明显高于涂层, 结合 30 V 电压对应的 SEM 图分析, 喷涂颗粒体积仍然较大, 且大小分布不均匀, 说明在 30 V 电压下, 喷涂功率较小, 喷涂介质熔化不完全, 喷涂效果不佳; 当喷涂电压为 40 V 时, 在 XRD 图上合金基体的衍射峰强度明显减小, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 衍射峰强度明显增大, 结合 SEM 图分析, 此时喷涂颗粒体积较小, 羟基磷灰石涂层分布较为均匀, 说明在 40 V 电压下, 喷涂功率适中, 喷涂介质熔化完全, 喷涂效果较好; 当喷涂电压为 50 V 时, XRD 图中合金基体的衍射峰强度不明显, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 衍射峰也变小, 同时在 $2\theta=22^\circ\sim 25^\circ$ 区间时出现了弥散包, 说明涂层中产生了一定量的非晶相, 结合 SEM 图分析, 羟基磷灰石在合金表面熔化完全, 部分羟基磷灰石呈现过熔融状态, 颗粒大小分布不均匀, 说明在 50 V 电压下, 喷涂功率过大, 对喷涂介质的破坏较大, 喷涂效果不好。综合分析, 当电压为 40 V 时, 复合涂层的喷涂效果越好。

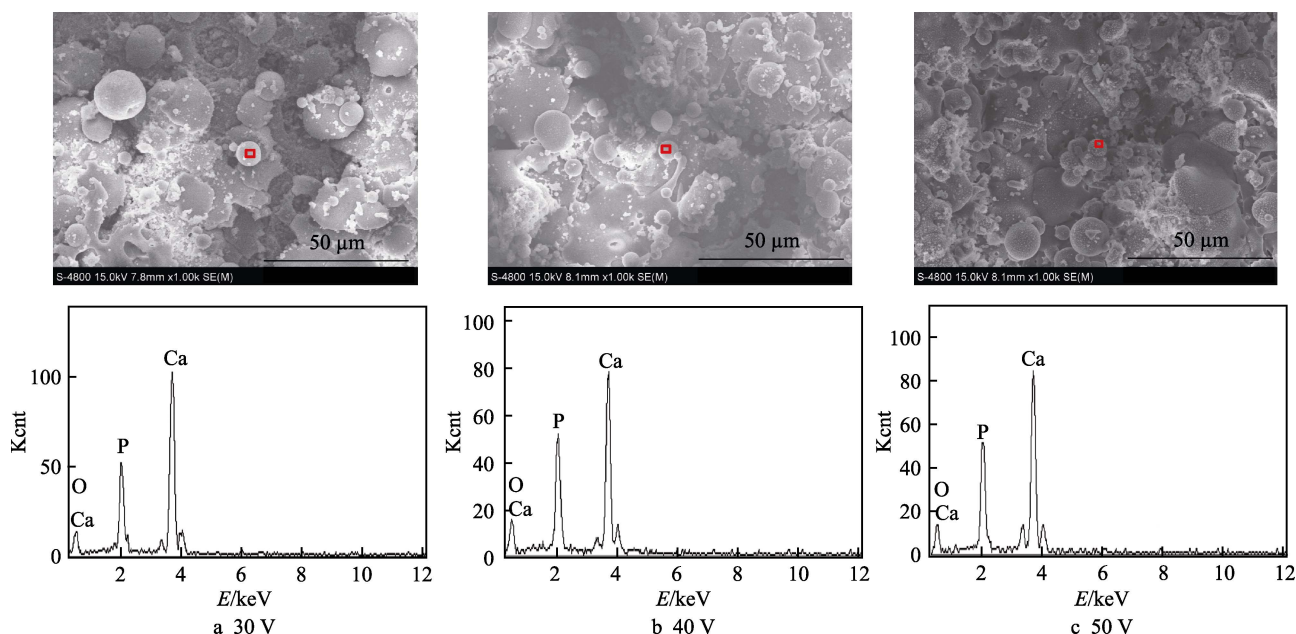


图 4 不同喷涂电压下对应涂层的表面形貌及能谱图
Fig.4 SEM and EDS of coatings under different spraying voltages

2.2.2 喷涂距离对 HA/MO 纳米管复合涂层的影响

在前一部分实验的基础上, 喷涂电压为 40 V, 在喷涂过程中通过改变喷枪和钛合金喷涂面的距离, 探究喷涂距离对喷涂效果的影响。喷涂距离分别为 150、125、100 mm。

图 6 是在 40 V 喷涂电压下, 不同喷涂距离的 HA 涂层的扫描电镜及能谱图。图 7 为不同喷涂距离下涂

层的 XRD 图。从 XRD 图中可看出, 当喷涂距离为 150 mm 时, 合金基体的衍射峰强度明显大于羟基磷灰石分解产物 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的衍射峰, 结合 SEM 图分析, HA 颗粒在合金表面分布不均匀且含量较少, 说明喷涂距离较远, 等离子喷涂过程中, 熔化后的 HA 被冷却形成颗粒, 因此涂覆效果不好; 随着喷涂距离的减小, 当喷涂距离为 125 mm 时, 基体峰强度减弱,

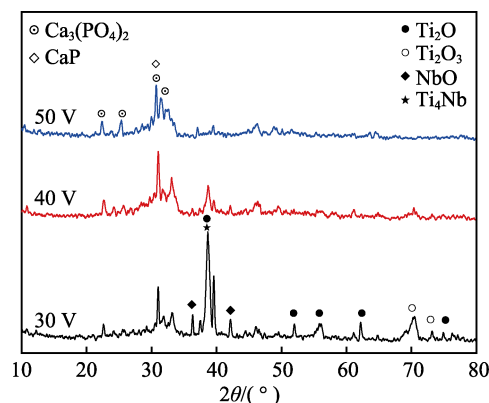


图 5 不同喷涂电压下对应涂层的 XRD 衍射图
Fig.5 XRD of coatings under different spraying voltages

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的衍射峰增强, 但 SEM 图显示羟基磷灰石颗粒较大, 喷涂不均匀; 当喷涂距离为 100 mm 时, XRD 衍射图谱中基体峰基本消失, 主要为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的衍射峰, 结合 SEM 图分析, 羟基磷灰石很好地涂覆在合金表面, 且形成的颗粒细小, 涂层表面仍不是很平整的原因主要是等离子喷涂的高温造成 HA 粉末熔融, 撞击到 MO 纳米管表面引起不同程度的复合, 在涂层最上方有部分未完全熔化的圆球状颗粒, 这是由于最后喷涂的羟基磷灰石由于没有后续的加热而冷却, 以球粒状附着在最外层。涂层的粗糙度有利于植入体在人体中与骨组织结合^[22]。综合分析, 当喷涂距离为 100 mm 时, 喷涂距离较合适, 羟基磷灰石能很好地涂覆在合金表面, 有利于后期在人体中诱导成骨。

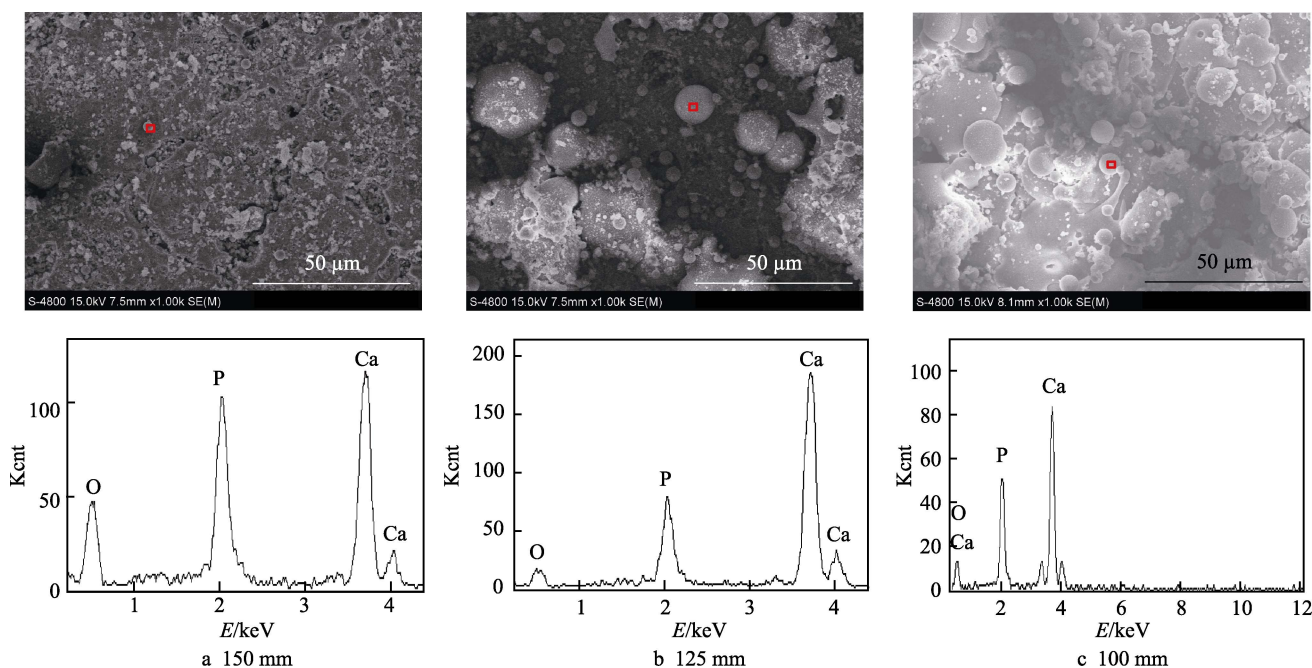


图 6 不同喷涂距离下对应涂层的表面形貌及能谱图
Fig.6 SEM and EDS of coatings under different spraying distance

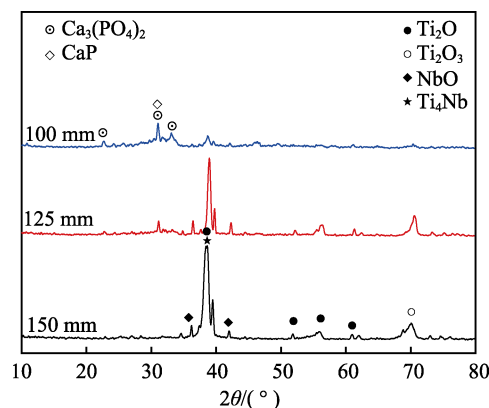


图 7 不同喷涂距离下对应涂层的 XRD 衍射图
Fig.7 XRD of coatings under different spray distance

2.2.3 HA/MO 纳米管涂层断面微观结构分析

图 8 为在喷涂距离为 100 mm、喷涂电压为 40 V

下进行喷涂的涂层断面的 SEM 图及面扫描图。通过 SEM 扫描图可知, HA/MO 纳米管断面涂层较致密, 厚度较均匀, 大约在 50 μm, 涂层断面的面扫描从合金内 100 μm 处开始, 直至涂层表面。从图 8 中可以看出, 主要成分由 Ti、Nb、Mo、Zr、Ta、Ca、P 和 O 元素组成, 且各成分分布呈规律变化, O 元素分布在基体与涂层中, 且在涂层表面含量较大, 在基体中的分布也较均匀; Ca、P 元素主要分布在涂层的表层区域, 越靠近表层含量越高, 涂层表面含有 Ca、P 元素有利于促进骨的生长^[23]; 基体中的 Ti、Nb、Mo、Zr 和 Ta 元素均有部分出现在涂层中, Ti、Nb、Mo 和 Ta 元素主要集中于基体与涂层的界面处, 这是由于基体与涂层的界面处主要是 MO 纳米管层, 本身含有 Ti、Nb、Mo、Ta 和 Zr 元素的氧化物, 受等离子喷涂 HA 颗粒的影响, MO 纳米管层本身较短, 并且 MO 纳米氧化管部分弯折, 并与熔融 HA 颗粒结合,

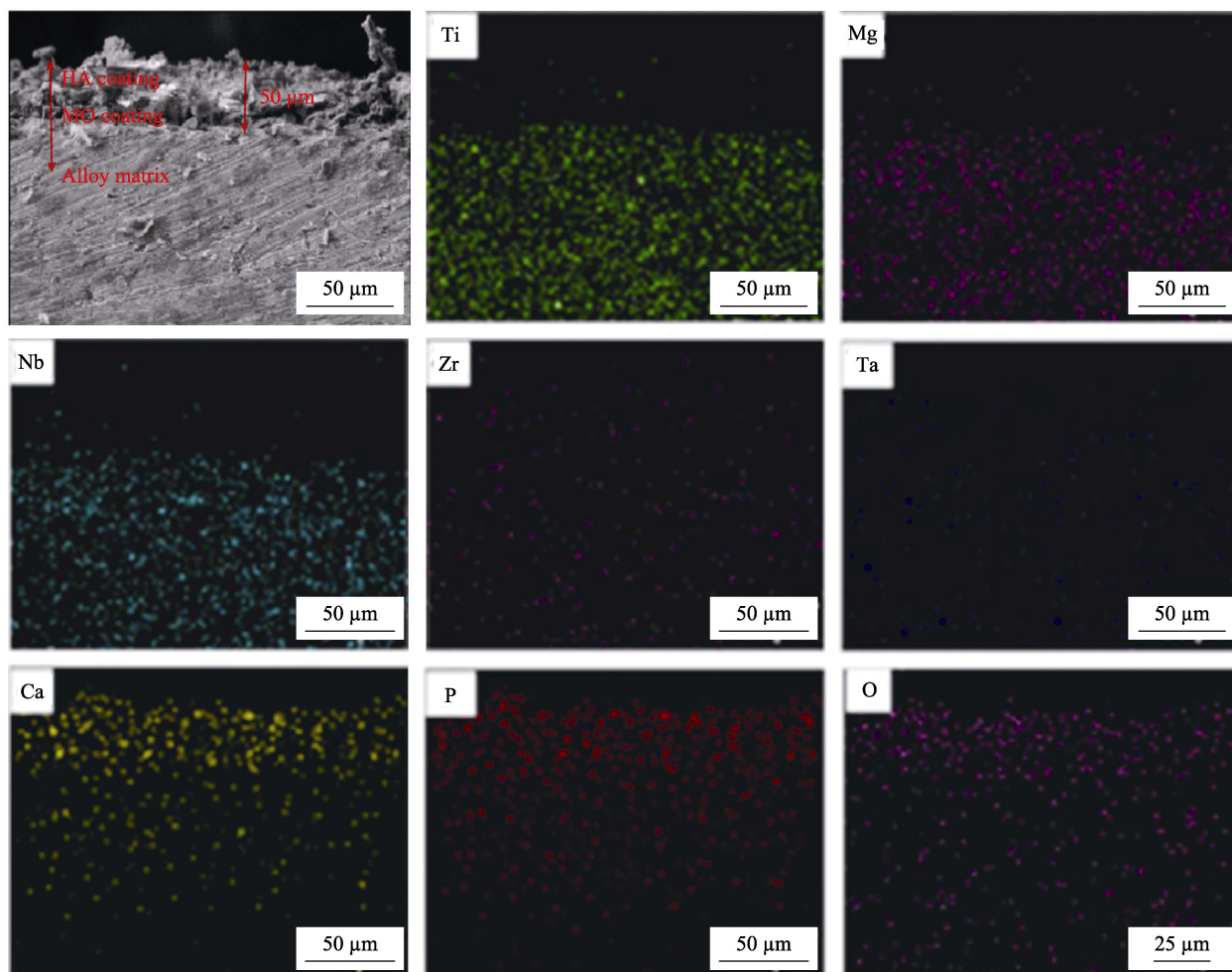


图8 HA/MO纳米管复合涂层的断面SEM图及面扫描图
Fig.8 SEM and surface scanning diagram of HA/MO nanotube composite coating

导致该层致密且厚度较薄,没有明显界限。陆红艳等人^[24]就钛合金表面HA涂层的结合强度进行研究,将纳米级的HA涂覆在钛合金表面,制备连续无界面的等梯度HA涂层,可提高涂层的结合强度。本文中MO纳米管层属于纳米级底层,内部缺陷较小,起到了陆等人提出的纳米HA底层的作用。Ti、Nb、Mo、Ta元素沿表面层方向扩散并逐步递减,且未在涂层表面出现。Zr元素在中间层分布稍多,这是由于Zr元素的原子相对较小,在迁移过程中扩散到涂层中的含量更多,但其仍未扩散到涂层表面。研究表明^[25]ZrO₂与HA反应可生成新物质,增强涂层与基体的结合力。等离子喷涂制备中的高温促进不同元素的扩散,形成了成分梯度涂层,这种连续梯度成分变化,加强了涂层与基体的结合强度,并提高了涂层的生物性能。

2.3 试样的耐腐蚀性分析

钛合金作为植入体,需要具有一定的耐腐蚀性以满足在人体长期稳定存在的要求,因此对钛合金和经表面改性的钛合金进行耐腐蚀性测试很有必要。

将Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta合金试样(1#)、具

有纳米管的Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta合金试样(2#)、HA/MO纳米管复合涂层试样(3#),分别在模拟体液中利用电化学工作站测试其耐腐蚀性能。通过测试得到各试样的自腐蚀电位、自腐蚀电流、阳极极化斜率及阴极极化斜率,通过比较这些数据,分析3种试样的耐腐蚀性。

图9是各个试样的动电位极化曲线图。三种试样的动电位极化曲线具有相似的变化规律,并且与1#试样相比,通过表面改性的2#、3#试样的动电位极化曲线明显右移,这表明通过表面改性的试样,其自腐蚀电位明显偏正,并且其钝化区域要比1#试样的钝化区域大,说明有涂层的合金的耐腐蚀性都得到提高。表4是不同试样的电化学参数,自腐蚀电位 E_{corr} 表征金属腐蚀倾向性的大小,其值越大,腐蚀倾向性越小; E_{corr} 对应的电流密度称为自腐蚀电流密度 J_{corr} ,其值表征腐蚀速率的大小, J_{corr} 越大,腐蚀速度越大。极化电阻 R_p 也是合金耐腐蚀性判断的重要指标,极化电阻越大表明耐腐蚀性越好。结合表4进一步比较2#试样与3#试样,2#试样的 E_{corr} 与 J_{corr} 值比3#试样的大,说明2#试样虽不容易被腐蚀,但腐蚀速度快,再比较二者的 R_p 值,3#试样的 R_p 值比2#试样的大,

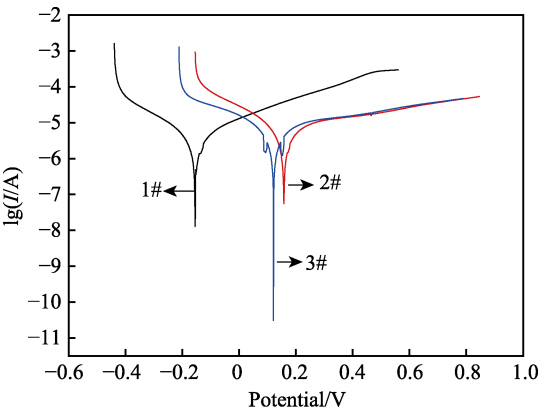


图 9 三种试样的动电位极化曲线
Fig.9 Potentiodynamic polarization curves of three samples

表 4 三种试样的动电位极化曲线的电化学参数
Tab.4 Electrochemical parameters derived from the potentiodynamic curve of specimens

Sample	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	β_a	$-\beta_c$	$R_p/(\times 10^4 \Omega\cdot\text{cm}^{-2})$
1#	-149.180	2.282	141.589	144.881	13.63
2#	155.235	3.409	211.432	109.797	9.21
3#	124.394	2.818	135.003	131.162	10.25

即 3#试样的耐腐蚀性更强。因此，综合考虑，3#试样具有最佳的耐腐蚀性能，即 HA/MO 纳米管复合涂层试样的耐腐蚀性最佳。

2.4 试样的结合力分析

试样作为植入体，经过表面改性后，合金表面的氧化层、生物涂层与基体的结合力也成为研究的一项重要内容，如果与基体的结合力太差，会导致植入体表面涂层过早的脱落，从而对人体造成伤害。因此，采用划痕法分别对具有纳米管的 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金试样(2#)、HA/MO 纳米管复合涂层试样(3#)的结合强度进行测试。

图 10 是 3#试样的划痕测试结果。划痕法测试涂层的结合力是由金刚石压头传递的声波信号来判断

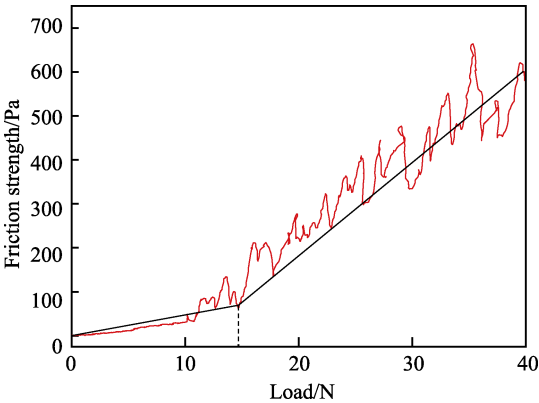


图 10 3#试样的划痕测试结果
Fig.10 Testing results of scratch instrument of 3#

结合力，随着试验的进行，金刚石压头传输的信号不断加强，当涂层从基体表面脱离时，声波信号将突然增强，此时的载荷力即为试样的结合力。有研究表明^[22]，纯 HA 涂层与合金之间的结合力仅为 7.25 N，通过图 10 可看出，3#试样与基底的结合力为 14.8 N，比纯 HA 涂层与合金之间的结合力提高了 2.04 倍。郑学斌等人^[26]制备的 HA/TiO₂复合涂层的结合强度是纯 HA 涂层的 2.2 倍，本文制备的 HA/MO 纳米管复合涂层与郑的 HA/ZrO₂复合涂层都改善了纯 HA 涂层的结合力，且提高程度相近，分析原因是涂层中存在 ZrO₂等氧化物，HA 在基体表面直接进行喷涂，热膨胀系数与基体之间的差异大，结合力较差。通过添加氧化物可以降低合金基体与 HA 涂层之间的热膨胀系数差值，进而提高涂层与基体的结合力。

2.5 试样的生物活性评价

制备出的合金制样及经过表面改性的试样，在植入人体之前应考虑其在人体内的组织相容性，是否能与人体组织相适应，促进植入物与人体组织之间的结合，因此首先在体外进行试样的生物活性模拟检测。

采用仿生矿化法，将制备的不同试样在人体模拟体液中进行培养，观察试样表面 HA 的生长状况。将不同阶段制备出的样品进行编号：Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金试样(1#)、具有纳米管的 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金试样(2#)、HA/MO 纳米管复合涂层试样(3#)。

图 11 是三组试样在 SBF 中分别浸泡 14 d 后的扫描照片及其能谱图。从图 11a 中可看出，1#试样表面并未出现类似于白色物质或者球状物质，对 1#试样表面进行能谱分析，可以看出，单纯的合金试样并不能在合金表面诱导出羟基磷灰石的生成，能谱中主要为合金元素，其中夹杂了 Ca 峰及 Cl 峰，Ca 及 Cl 的出现可能是由于模拟体液液中存在的 CaCl₂等盐类物质不能在合金表面形成羟基磷灰石，而发生了盐类的结晶。图 11b、c 分别为 2#、3#试样的扫描及能谱结果，从扫描图中可看到 2#、3#两种试样均出现了白色的鳞片状物质，从能谱分析中，可知这些鳞状物质由 Ca、P 及 O 元素组成，经查阅文献^[27]，这些鳞片状物质为骨状羟基磷灰石。这表明在体外进行的人体模拟体液培养，纳米氧化层、HA 涂层均能促使试样表面形成羟基磷灰石，具有一定的生物活性。

2.6 试样细胞活性及毒性评价

将 1#、2#、3#三组试样分别放入 MC3T3-E1 成骨细胞悬浮液中，与空白对照组分别培养 1、3、5 d。通过吸光度数值计算出细胞的增殖率，并将这些数据进行对比，分析试样的毒性及生物活性。细胞的增殖能力用 RGR 值来表示。表 5 是通过 MTT 比色法所测各组试样的吸光度。表 6 是在细胞悬浮液中培养 1、3、5 d 后细胞的增殖倍率和毒性分级。

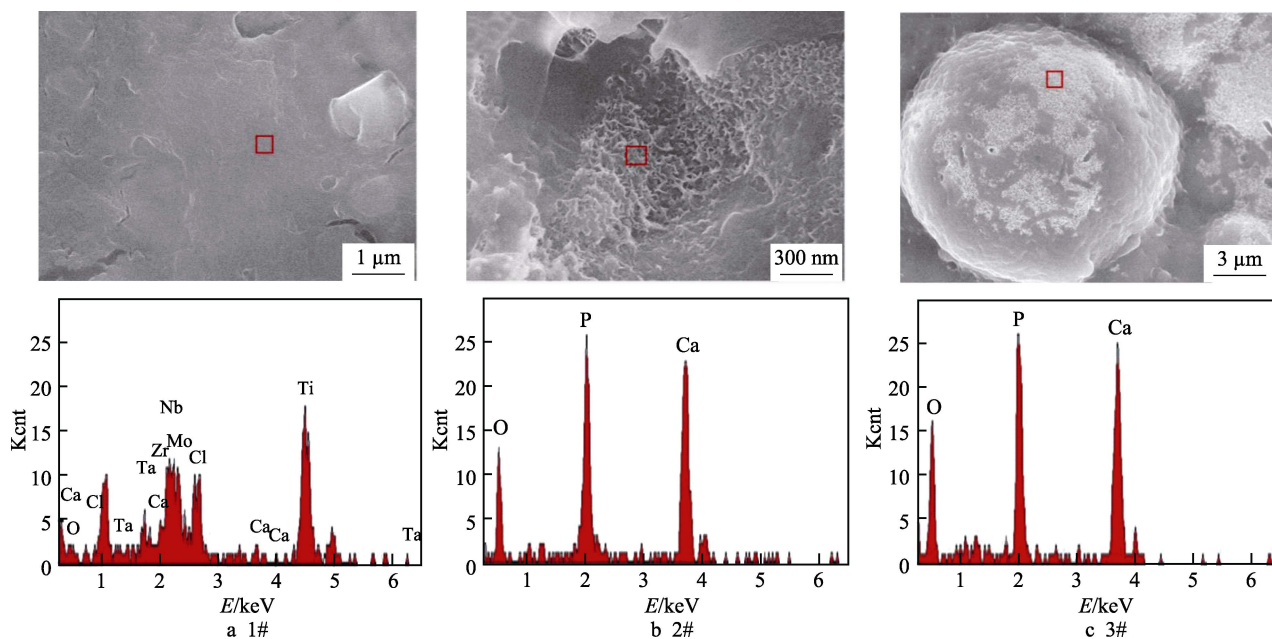


图 11 三组试样在 SBF 浸泡 14 d 后的 SEM 照片及能谱图
Fig.11 SEM images and EDS of the three sample soaked in SBF for 14 days

表 5 细胞培养 1、3、5 d 后各组试样及空白组的吸光度值 (平均值, $n=4$)

Tab.5 Optical density (OD) of each group were cultured 0 d, 1 d, 3 d and 5 d (mean, $n=4$)

Sample	1 d		3 d		5 d	
	Cultured group	Blank group	Cultured group	Blank group	Cultured group	Blank group
1#	0.65	0.14	0.38	0.07	0.92	0.13
2#	0.29	0.09	0.31	0.12	0.36	0.06
3#	1.16	0.11	1.52	0.14	0.90	0.07

由表 6 可知, 所有试样对细胞的增殖均有促进作用。1#、2#、3#试样的细胞增殖速率均在增加, 即三种试样具有非常明显的促进细胞增殖的能力。其中, 2#试样的细胞增殖速率略低于另外两种试样, 推断出现该现象的原因可能是由于纳米管的孔径较大所致。Park 等人^[17]研究了孔径为 15~100 nm 的二氧化钛纳米管对成骨细胞的作用, 结果表明, 孔径尺寸在 15 nm 左右时, 纳米管对原代成骨细胞的生物学起到促进作用, 其余孔径大小的纳米管则对原代成骨细胞的生物

表 6 三组试样培养 1、3、5 d 后细胞相对增殖率 (RGR) 及毒性分级

Tab.6 Relative growth rate and cytotoxicity grade of each group were cultured 1 d, 3 d and 5 d

Sample	1 d		3 d		5 d	
	RGR/%	Grade	RGR/%	Grade	RGR/%	Grade
1#	464.2	0	542.8	0	707.7	0
2#	322.2	0	325.0	0	600.0	0
3#	1054.5	0	1085.7	0	1285.7	0

性能起到抑制作用, 本次实验中的纳米管的内径尺寸为 50~70 nm, 因此 Park 的观点与本实验所得的结果相符。3#试样的细胞增殖率最强, 说明 HA/纳米管复合涂层能进一步提高材料的生物活性, 促进成骨细胞的增殖。

3 结论

1) 当喷涂电压为 40 V、喷涂距离为 100 mm 时, 制备出的 HA/MO 纳米管复合涂层涂覆均匀, 涂层厚度在 50 μm 左右。通过 XRD 分析得到, 涂层主要由羟基磷灰石分解产物 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 组成。

2) 根据试样的耐腐蚀性能分析, 综合自腐蚀电压、自腐蚀电流及极化电阻, HA/纳米管复合涂层具有最佳的耐腐蚀性。

3) 根据自动划痕仪对涂层试样结合力的测试结果, HA/MO 纳米管复合涂层的结合力为 14.8 N, 大于纯 HA 涂层的结合力。

4) 通过体液模拟试样的生物活性, 结果表明, HA/MO 纳米管复合涂层表面生成了骨状羟基磷灰石, 因此 HA 涂层具有良好的生物活性。通过培养细胞进行毒性实验, 结果表明, Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金试样、具有 MO 纳米管涂层的合金试样、HA/MO 纳米管复合涂层试样的毒性分级均为 0 级, 对细胞无影响, 且从细胞增殖速率分析, 三种试样均表现出优异的细胞活性, 其中 HA 涂层对细胞的生长速率促进最佳。

参考文献:

[1] 裴铁丰. 多孔钛合金表面镁涂层改性及其成骨效应研

- 究[D]. 西安: 第四军医大学, 2015.
- PEI Yi-feng. A study on the modification of magnesium coating on porous titanium alloy surface and its osteogenic effect[D]. Xi'an: Fourth Military Medical University, 2015.
- [2] 付涛, 孙嘉懋, 李少峰, 等. 生物医用钛表面热还原银微纳米颗粒研究[J]. 表面技术, 2017, 46(4): 191-196.
- FU Tao, SUN Jia-mao, LI Shao-feng, et al. Thermally reduced silver micro-nanoparticles on surface of biomedical titanium[J]. Surface technology, 2017, 46(4): 191-196.
- [3] 胡怡娟, 毕衍泽, 何东磊, 等. 可生物降解镁及镁合金表面改性研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(9): 11-19.
- HU Yi-juan, BI Yan-ze, HE Dong-lei, et al. Advances in surface modification of biodegradable magnesium and magnesium alloys[J]. Surface technology, 2019, 48(9): 11-19.
- [4] 李达汉, 王树军, 陈宇澄, 等. 基于生物医用 Ti6Al7Nb 合金表面改性技术的研究进展[J]. 钛工业进展, 2019, 36(5): 43-48.
- LI Da-han, WANG Shu-jun, CHEN Yu-cheng, et al. Research progress on surface modification technology of biomedical Ti6Al7Nb alloy[J]. Titanium industry progress, 2019, 36(5): 43-48.
- [5] 金旭丹, 杨晓康, 魏芬绒, 等. 医用钛及钛合金表面改性材料与技术研究进展[J]. 世界有色金属, 2018, 499(7): 265-266.
- JIN Xun-dan, YANG Xiao-kang, WEI Fen-rong, et al. Advances in surface modified materials and technologies for medical titanium and titanium alloy[J]. World nonferrous metals, 2018, 499(7): 265-266.
- [6] 夏进阳. TiO₂ 纳米管表面的掺杂改性及生物活性研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2013.
- XIA Jin-yang. Study on doping modification and biological activity of TiO₂ nanotube surface[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2013.
- [7] 朱洪强, 何宏燕, 袁媛, 等. 钛基体表面多级孔洞结构的制备和生物活性研究[J]. 表面技术, 2015, 44(7): 56-60.
- ZHU Hong-qiang, HE Hong-yan, YUAN Yuan, et al. Preparation of hierarchical porous structure on Ti surface and bioactivity[J]. Surface technology, 2015, 44(7): 56-60.
- [8] 杨玉洁, 成旦红, 彭根生, 等. 钛基 TiO₂ 纳米管制备及其生物医用研究进展[J]. 电镀与精饰, 2010(11): 22-26.
- YANG Yu-jie, CHENG Dan-hong, PENG Gen-sheng, et al. Preparation of Ti-based TiO₂ nanotubes and advances in biomedical research[J]. Electroplating and finishing, 2010(11): 22-26.
- [9] 许莹, 王欢欢, 何世宇, 等. TiO₂ 纳米管的制备及其性能研究[J]. 钢铁钒钛, 2018(4): 52-57.
- XU Ying, WANG Huan-huan, HE Shi-yu, et al. Preparation and properties of TiO₂ nanotubes[J]. Steel vanadium titanium, 2018(4): 52-57.
- [10] BRAMMER K S, OH S, COBB C J, et al. Improved bone-forming functionality on diameter-controlled TiO₂ nanotube surface[J]. Acta biomaterialia, 2009, 5(8): 3215-3223.
- [11] 沈新坤. 医用钛/钛合金表面生物功能化及生物响应[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- SHEN Xin-kun. Biofunctionalization and biological response of medical titanium and titanium alloy surface[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.
- [12] 张凌汉. 多孔羟基磷灰石支架材料的制备及其材料学特性和生物学特性的实验研究[D]. 北京: 北京协和医学院, 2013.
- ZHANG Ling-han. Experimental study on preparation of porous hydroxyapatite scaffolds and their material properties and biological properties[D]. Beijing: Beijing Union Medical College, 2013.
- [13] 朱丽丽, 姜华. 羟基磷灰石涂层钛合金材料生物相容性研究初探[J]. 生物医学工程与临床, 2014(4): 323-326.
- JU Li-li, JIANG Hua. Biocompatibility of titanium alloy coated with hydroxyapatite[J]. Biomedical engineering & clinical, 2014(4): 323-326.
- [14] 陈旭琼. 镁铝合金及其涂层的初步生物学及生物力学评价[D]. 广州: 南方医科大学, 2010.
- CHEN Xu-qiong. A preliminary biological and biomechanical evaluation of magnesium aluminum alloy and its coating[D]. Guangzhou: Southern Medical University, 2010.
- [15] 陈寅, 马凤仓, 刘平. 植入钛合金表面制备羟基磷灰石涂层的研究进展[J]. 热加工工艺, 2012, 41(22): 159-163.
- CHEN Yin, MA Feng-cang, LIU Ping. Advances in preparation of hydroxyapatite coatings on titanium alloy surface[J]. Hot working process, 2012, 41(22): 159-163.
- [16] 郑学斌, 丁传贤. 等离子喷涂 HA/Ti 复合涂层研究[J]. 无机材料学报, 2000, 15(5): 897-902.
- ZHENG Xue-bin, DING Chuan-xian. Study on structure, composition HA/Ti mechanical properties[J]. Journal of inorganic materials, 2000, 15(5): 897-902.
- [17] PARK E, HOELZER D T, CONDRATE R A. Analysis of the interface between plasma-sprayed calcium phosphate coating and Ti-6Al-4V[J]. MRS proceedings, 1996, 458: 409.
- [18] 施秋萍, 赵玉涛, 戴起勋, 等. 钛合金表面涂覆生物活性涂层的制备技术及进展[J]. 真空, 2006, 43(6): 48-53.
- SHI Qiu-ping, ZHAO Yu-tao, DAI Qi-xun, et al. Preparation technology and progress of bioactive coatings titanium alloy surface[J]. Vacuum, 2006, 43(6): 48-53.
- [19] 高海明. 含氟 HA 复合涂层的制备及其质量评价体系研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.
- GAO Hai-ming. Preparation and quality evaluation system of fluorinated HA composite coatings[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2015.
- [20] 解晓梅, 徐勤一, 丁树楷, 等. 等离子喷涂工艺参数对涂层质量的影响分析[J]. 齐齐哈尔大学学报(自然科学版), 2013(6): 47-49.

- XIE Xiao-mei, XU Qin-yi, DING Shu-kai, et al. The analysis of coating quality on plasma-sprayed process parameter[J]. Journal of Qiqihar University(natural science edition), 2013(6): 47-49.
- [21] 吴艳鹏, 魏剑辉, 李文戈, 等. 铝合金表面等离子喷涂 Al_2O_3 -3% TiO_2 复合涂层工艺参数优化的研究[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 322-331.
- WU Yan-peng, WEI Jian-hui, LI Wen-ge, et al. Optimization of plasma spraying process parameters for Al_2O_3 -3% TiO_2 composite coating on aluminum alloy[J]. Surface technology, 2019, 48(6): 322-331.
- [22] 鲍雨梅, 陈贺, 王成武. HA/ZrO₂ 梯度涂层的制备及其抗冲击性能研究[J]. 浙江工业大学学报, 2019, 47(3): 5-10.
- BAO Yu-mei, CHEN He, WANG Cheng-wu. Preparation and impact resistance of HA/ZrO₂ gradient coatings[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2019, 47(3): 5-10.
- [23] 陈章波. 医用梯度复合 HA/TiN 涂层的制备与表征研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2018.
- CHEN Zhang-bo. Preparation and characterization of medical gradient composite HA/TiN coatings[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2018.
- [24] 陆红艳, 鲜苏琴. 钛及钛合金表面制备羟磷灰石梯度涂层的研究进展[J]. 国际口腔医学杂志, 2007, 34(5): 381-383.
- LU Hong-yan, XIAN Su-qin. Advances in preparation of gradient hydroxyapatite coatings on titanium and titanium alloy surface[J]. International journal of stomatology, 2007, 34(5): 381-383.
- [25] 宁成云, 王迎军, 赵娜如, 等. HA/ZrO₂ 功能梯度涂层中羟基磷灰石的超微结构分析[J]. 中国材料科技与设备, 2007, 4(3): 61-64.
- NING Cheng-yun, WANG Ying-jun, ZHAO Na-ru, et al. Ultra structural analysis of hydroxyapatite in HA/ZrO₂ functional gradient coatings[J]. China materials technology and equipment, 2007, 4(3): 61-64.
- [26] 郑学斌, 丁传贤. 等离子喷涂制备 HA/ZrO₂ 复合涂层[J]. 无机材料学报, 2004, 15(2): 341-346.
- ZHENG Xue-bin, DING Chuan-xian. Preparation HA/ZrO₂ composite coatings by plasma spraying[J]. Journal of inorganic materials, 2004, 15(2): 341-346.
- [27] IU X Y, CHU P K, DING C X. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications[J]. Materials science & engineering R: Reports, 2004, 47(3-4): 49-121.

(上接第 41 页)

- [22] ROJAEI R, FATHI M H, RAEISSI K, et al. Comparing nanostructured hydroxyapatite coating on AZ91 alloy samples via sol-gel and electrophoretic deposition for biomedical applications[J]. IEEE transactions on nanobioscience, 2014, 13(4): 409-414.
- [23] LÓPEZ-ÁLVAREZ M, SOLLA E L, GONZÁLEZ P, et al. Siliconhy droxyapatite bioactive coatings (Si-HA) from diatomaceous earth and silica. Study of adhesion and proliferation of osteoblast-like cells[J]. J mater sci mater med, 2009, 20: 1131-1136.
- [24] HENCH L L, PASCHALL H A. Direct chemical bond of bioactive glass-ceramic materials to bone and muscle[J]. J biomed mater res part A, 1973, 7: 25-42.
- [25] GU Huai-zhang, FU Qi, SHENG Bo, et al. Effect of pore-forming agent quantity on pore structure, phase composition, micro-hardness of gradient bioceramic coatings under optimal laser process parameters[J]. Ceramics international, 2020, 46(8): 11275-11281.
- [26] MATA N A, ROSTARRAGA P, VELASQUEZ P, et al. Synthesis and characterization of 3D multilayer porous Si-Ca-P scaffolds doped with Sr ions to modulate in vitro bioactivity[J]. Ceramics international, 2020, 46(1): 968-977.
- [27] 刘栋, 刘其斌. 宽带激光熔覆生物陶瓷梯度涂层及其生物活性[J]. 红外与激光工程, 2010(4): 167-171.
- LIU Dong, LIU Qi-bin. Preparation and bioactivity of bioceramic gradient coating by wide-band laser cladding[J]. Infrared and laser engineering, 2010(4): 167-171.
- [28] CHIEN C S, LIU C W, KUO T Y, et al. Bioactivity of fluorapatite/alumina composite coatings deposited on Ti6Al4V substrates by laser cladding[J]. Applied physics A, 2016, 122(4): 303.
- [29] FU Qi, LIU Qi-bin, LI Long, et al. Study on microstructure, microhardness, bioactivity, and biocompatibility of La₂O₃ containing bioceramic coating doping SiO₂ fabricated by laser cladding[J]. J biomed mater res, 2020, 108: 2099-2107.
- [30] MUMJITHA M, RAJ V. Fabrication of TiO₂-SiO₂ bioceramic coatings on Ti alloy and its synergetic effect on biocompatibility and corrosion resistance[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2015, 46: 205-221.
- [31] 梁莹, 谢有桃, 季珩, 等. ZrO₂ 改性 CaO-SiO₂ 基复合生物涂层制备及表征[J]. 复合材料学报, 2011, 28(1): 77-81.
- LIANG Ying, XIE You-tao, JI Heng, et al. Preparation and characterization of ZrO₂ modified CaO-SiO₂ based composite biological coatings[J]. Journal of composite materials, 2011, 28(1): 77-81.