

COMSOL 模拟的钛合金基体表面 纯镁涂层制备及性能研究

王晓悉¹, 于晓明^{1*}, 马雪鑫¹, 姜长胜¹, 郭菁², 滕莹雪²

(1. 沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110159;

2. 辽宁科技大学 材料科学与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要: **目的** 解决目前临床应用的钛合金植入物功能性欠佳的问题, 既利用钛合金的力学性能优势, 又发挥镁基金属的生物活性作用, 把镁基金属的应用拓展到承力部位, 为理想骨植入材料提供一种新的选择。**方法** 采用真空蒸镀技术在钛合金表面制备镁涂层, 采用模拟软件结合实验的方法, 利用 COMSOL Multiphysic 软件模拟真空蒸镀法在钛合金基体上制备纯镁涂层, 结合涂层沉积实验, 研究不同蒸发温度、沉积时间和基体表面温度对镁涂层质量的影响, 利用模拟结果设计实验, 并进行优化, 对涂层的表面形貌、浸润性、可降解性、抗菌性进行实验分析。**结果** 在钛合金基体表面制备的纯镁涂层靠近蒸发材料中心轴的表面部分沉积的涂层较厚, 涂层厚度由中心轴向四周逐渐减小, 最厚部位比最薄部位厚约 13.6%; 在影响涂层厚度的 3 个因素中, 材料蒸发温度的影响最大; 在 700 °C 下制备的涂层的表面颗粒分布均匀, 涂层表面平整度最高, 且其接触角大于 90°, 表现为疏水性, 在该温度下体外降解速率最低, 材料抗菌率>90%。**结论** 采用真空蒸镀技术可在钛合金基体表面获得纯镁涂层, 该涂层提高了钛合金基材的生物活性, 其降解产生的碱性环境具有抗菌性, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有较强的杀灭作用, 有望提高植入材料的稳定性, 解决术后感染问题。

关键词: 钛; 镁涂层; 模拟; 真空蒸镀; 抗菌

中图分类号: TG146.2+2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)23-0111-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.23.009

Preparation and Properties of Pure Magnesium Coating on Titanium Alloy Simulated by COMSOL

WANG Xiaoxi¹, YU Xiaoming^{1*}, MA Xuexin¹, LOU Changsheng¹, GUO Jing², TENG Yingxue²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;

2. School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Liaoning Anshan 114051, China)

ABSTRACT: Because of the excellent mechanical properties and biocompatibility, titanium (Ti) alloy has been widely used as orthopedic implants in clinical. However, as a bioinert material, aseptic loosening of Ti alloy implants always takes place after surgery due to the lack of osseointegration ability, and infection caused by bacteria is always

收稿日期: 2024-07-11; 修订日期: 2024-08-12

Received: 2024-07-11; Revised: 2024-08-12

基金项目: 辽宁省教育厅高等学校基本科研项目 (LJKZ0233-z)

Fund: Basic Scientific Research Project of higher Education Department of Liaoning Province (LJKZ0233-z)

引文格式: 王晓悉, 于晓明, 马雪鑫, 等. COMSOL 模拟的钛合金基体表面纯镁涂层制备及性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(23): 111-120.
WANG Xiaoxi, YU Xiaoming, MA Xuexin, et al. Preparation and Properties of Pure Magnesium Coating on Titanium Alloy Simulated by COMSOL[J]. Surface Technology, 2024, 53(23): 111-120.

*通信作者 (Corresponding author)

unavoidable. Therefore, the bioactivity of Ti alloy needs to be further improved. Magnesium (Mg)-based metal is biodegradable. The alkaline environment generated through degradation process and the metal ions such as Mg^{2+} release have multiple biological activities which is beneficial to bone tissue reconstruction, such as antibacterial properties, osseointegration and vascularization. Nevertheless, the strength of Mg is relatively low, and it cannot be applied to load bearing position of human body. Therefore, the work aims to fabricate Mg coating on Ti alloy and combine the advantage of mechanical properties for Ti alloy and biological activity for Mg coating, providing a potential alternative choice for bone implant materials.

COMSOL Multiphysic software was adopted to simulate the fabrication of pure Mg coating on Ti alloy by vacuum evaporation method. Combined with practical coating deposition experiments, the effect of evaporation temperature, deposition time and substrate temperature on the quality of Mg coating was investigated. The coating deposition parameters were optimized base on the simulation results. The surface morphology, wettability, degradability and antibacterial properties of the coating were studied. The simulation results showed that the pure Mg coating prepared on the surface of Ti alloy substrate was thicker near the central axis of the evaporation material. The thickness of coating gradually decreased from the central axis to periphery, and the thickest part was 13.6% thicker than the thinnest part. The thickness of the pure magnesium coating was proportional to the deposition time, and deposition rate was about 0.000 229 mm/min. Among the three factors that affected the thickness of coating, the evaporation temperature had the greatest effect. As the evaporation temperature gradually increased, the gaps between particles gradually decreased, and the particle size gradually became larger and there was a tendency to merge together. For all evaporation temperatures, the contact angles of the coating were all greater than 90° , showing hydrophobicity, which was helpful to reduce the risk of bacterial contamination and postoperative infection for biomedical metal materials. Therefore, the coating possessed good antibacterial, self-cleaning and anticoagulation functions. The in vitro degradation experimental results showed that the coated samples prepared under 700°C could maintain an alkaline environment and Mg coating sustained for a certain period of time which was enough for antibacterial behavior. The antibacterial rate for *E. coli* and *S. aureus* reached more than 90%, showing good antibacterial properties and the coating could effectively resist the postoperative infection of implanted materials. The high pH degradation environment of Mg-coated samples had an inhibitory effect on *E. coli* and *S. aureus*, which was of great significance for bone implantation materials. Especially, in the early stage of implantation that was very important for inhibiting bacterial growth, the application of Mg as antibacterial agent would reduce the use of antibiotics and improve the success rate of surgery. The application of Mg coating will bring a new hope for the solution of the infection problem faced by orthopedic implant devices.

KEY WORDS: titanium; Mg coating; simulation; vacuum evaporation; antibacterial

生物医用材料指植入生物体内部,与生物组织相连接的材料,可用于检查、医治,以及替代生物机体中的组织、器官或增强其功能^[1]。医用材料按是否可降解分为2类:不可降解材料(如不锈钢、钴基合金、钛合金、聚醚醚酮等)和可降解材料(如聚乳酸、锌合金、镁合金等)。其中,钛合金材料应用最为广泛,医用钛合金材料具有良好的生物相容性和耐腐蚀性,力学性能优异,这些特点使得钛合金作为植入器件具有最显著的优势^[2-4],钛合金作为生物惰性材料,除了对人体无毒副作用外,而且无磁性,避免了雷雨天气、后续医学检查和磁场的影响^[5-6]。钛合金的综合力学性能优异,常用于人工关节,但是它作为生物惰性材料,仍然存在因生物活性欠佳导致的无菌性松动问题。同时,术后感染问题仍未得到彻底解决,感染一旦发生,将非常难以控制,严重者导致植入失败,甚至需要关节翻修,不仅给患者带来极大的痛苦和经济负担,还对紧张的医疗资源造成不必要的浪费,因

此钛合金的表面活性化是材料科学家研究的方向。钛合金表面活化方法主要有表面喷砂与酸蚀、表面去合金化、表面涂层改性。其中,表面喷砂与酸蚀可产生特定表面拓扑形貌,形成不同等级的表面粗糙度,具有操作简便、周期短等特点,但是涉及的调控因素甚多,如喷砂颗粒尺寸、气压和喷砂距离都可影响最终材料的表面形貌,且需多次尝试调控出最佳条件^[7]。表面去合金化可制备独特的可调控微孔结构,但实验操作具有不可控性,制备过程中的诸多调控因素(如腐蚀性介质的种类、浓度、温度等)均可影响最终结果^[8]。表面涂层改性技术通过对材料表面进行处理,可以有效提高其耐磨性、耐疲劳性能、生物活性和抗菌性。表面处理操作简单,成本更低,用表面改性技术提高钛合金性能已成为研究热点^[9]。在合金表面构建合适的改性涂层,可以在保持合金力学性能的基础上对合金表面结构、表面成分、润湿性等予以调整,从而实现生物相容性和骨整合能力的提升^[10]。

镁在地壳中的储量丰富, 提取制备工艺简单, 价格低廉^[11]。镁合金还具有较低的密度 (1.74 g/cm^3), 较高的强度和刚度, 良好的可加工性及优异的生物相容性等特点, 在骨科医用材料中快速发展。镁是人体的重要组成元素, 约占人体总质量的 0.05%^[12], 人体中一半以上的镁元素存在于骨骼中。此外, 镁合金与人骨的物理和力学性能相近, 相对于传统的不可降解骨科植入金属材料, 镁合金的弹性模量与部分人骨的弹性模量接近, 可以减少应力遮挡效应, 避免二次骨折带来的附加伤害^[13], 更有利于骨组织的愈合。同时, 镁合金在生理环境中具有可降解吸收的性能, 在人体内的生理环境中, 富含 Cl^- 等多种阴离子, 镁及镁合金可发生电化学反应, 生成氢氧化镁等产物, 并释放氢气^[14], 其降解生成的 Mg^{2+} 易被人体组织吸收, 或通过体液排出体外^[15], 且降解产生的碱性环境具有显著抑制细菌生长的作用。同时, 生物降解反应的发生致使镁合金表面附着降解产物, 经相关研究表明这些降解产物不仅含有 Mg、O 等元素, 而且含有大量的 Ca、P 元素, 这 2 种元素为钙磷酸盐, 即镁合金在生理环境中降解后形成钙磷酸盐层。这些钙磷酸盐能够促进新生骨的形成, 因而有利于骨组织的愈合^[16], 且降解过程产生的氢气具有一定的抗炎症和减少细胞凋亡的作用^[17-18]。

镁及其合金具有适合的综合力学性能、与人体良好的生物相容性能及生物可降解吸收性能等, 有望成为新型医用植入材料^[19]。现有镁及镁合金作为植入材料面临的主要问题是降解速度过快, 引起服役期内材料力学性能的下降^[20]。此外, 降解过快会产生气体聚集, 给植入件周围的组织带来严重损害^[21]。镁合金还受到力学性能的限制, 无法满足承力部位的植入, 因此本研究将纯镁以涂层的形式制备于现有应用广泛的钛合金表面, 既利用钛合金的力学性能优势, 又发挥镁的生物功能性^[22]。

本文使用 COMSOL Multiphysic 软件, 模拟涂层制备过程, 通过设计不同的实验参数, 分析影响沉积的因素和最优值, 并动态模拟涂层降解, 观测初期降

解情况。同时, 使用真空蒸镀法在钛合金基体上制备纯镁涂层, 对涂层表面形貌和涂层厚度进行观测, 研究其浸润性、可降解性、抗菌性, 旨在获得综合性能优异的镁涂层材料, 为已有临床使用的医用材料优化提供基础思路。

1 试验

1.1 涂层制备

实验采用真空蒸发镀膜法制备纯镁涂层, 真空蒸镀的要素包括真空、蒸发、凝聚与成膜^[23], 真空蒸镀装置如图 1a 所示, 由真空系统、加热电源和蒸发室三大部分组成^[24]。实验采用质量分数 99.5% 的纯钛作为基体材料, 尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, 采用质量分数 99.99% 的高纯镁颗粒作为涂层蒸发源材料。利用旋片机械泵连接管式炉抽真空, 后充入氩气, 反复充抽 3 次, 以减少杂质气体含量。真空蒸发镀膜是利用真空环境通过加热蒸发源, 使金属原子从表面蒸发, 形成蒸气, 并冷凝基底表面形成涂层的方法^[25-27]。使用有限元模拟软件建立真空蒸发镀膜室三维立体模型, 模型以半径为 250 mm、高度为 350 mm 的圆柱体与半径为 250 mm 的半球结合, 构成最大高度为 600 mm 的框架。蒸发材料设置在距离镀膜室底部 50 mm 处, 在镀膜室中构建一个半径为 80 mm、高度为 15 mm 的圆柱体作为沉积基体, 使基体与蒸发材料相距 300 mm。模拟真空蒸镀实验模型如图 1b 所示, 模拟实验设定所有区域为分子流动区域, 壁的类型是“沉积”, 沉积区为整个区域; 在设定表面温度时, 共需加入 2 种表面温度, 即蒸发材料表面温度和其他表面温度。“蒸发区域”的蒸发系数为 1, 蒸发范围以蒸发材料为中心。求解器采用瞬态求解器, 默认该算法的预设选项为“迭代”, 该算法的初始值为 0 min, 步长设置为 10 min, 沉积总时长为 90 min^[28]。由于镁的蒸发温度较低, 且具有较高的饱和蒸气压, 故适用于蒸发镀膜法。同时, 基于蒸发法的提纯作用, 所获得的镁涂层的纯度较高, 可改善其耐蚀性。

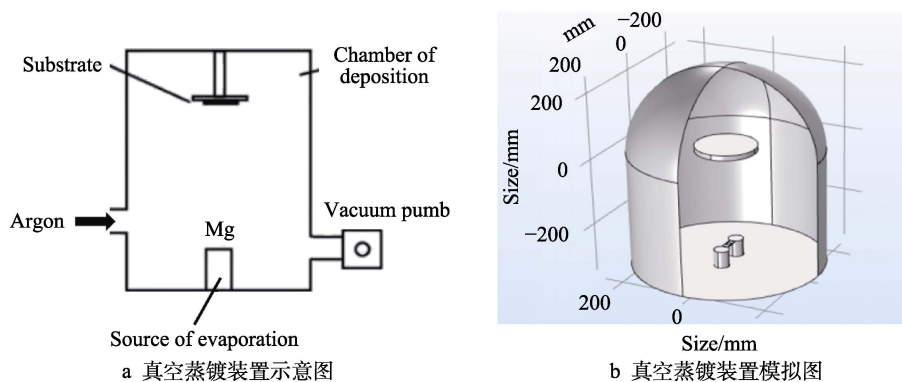


图 1 真空蒸发镀膜设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of vacuum evaporation plating devices: a) schematic diagram for vacuum steaming and plating device; b) simulation diagram for vacuum evaporation plating device

1.2 表面性能测试

利用扫描电子显微镜 (SEM, S-3400N, Hitachi, Japan; Sigma-500, Zeiss, Germany) 观察涂层的表面和截面形貌, 测定纯镁涂层的厚度, 研究涂层的生长机制。采用 HARKE-SPCA 型接触角测量仪测量涂层的表面接触角, 判断其亲疏水性。在室温下, 测量样品的接触角, 测试流程: 将样品置于载物台, 采用微量进样器将去离子水滴至样品表面, 液滴直径为 3 mm 左右, 静置 1 min 后立即测量, 每个样品重复测量 3 次, 取其平均值。

1.3 体外降解实验

采用溶液浸提的方法研究涂层的体外降解情况, 根据 ISO 10993-15, 使用 Hank's 溶液模拟人体体液, 在测量前调节 Hank's 平衡盐溶液的 pH 至 7.4。根据 GB/T 16886.12—2023 中标准表面积和浸提液的比例, 选择 $1.25 \text{ cm}^2/\text{mL}$ 为浸提比例。将样品置于 10 mL 离心管中, 将样品全部浸没, 使用移液器量取 2.56 mL Hank's 平衡盐溶液加入离心管。将离心管放入水浴锅中, 模拟人体正常体温环境, 设定恒温培养箱温度为 37°C 。

采用蒸镀法制备的纯镁涂层表面可能存在少量杂质或氧化物颗粒, 以及孔隙和裂缝^[29], 导致 Hank's 溶液可以通过这些孔隙与钛合金基体接触, 使得纯镁涂层与钛合金之间形成电偶腐蚀, 从而加速纯镁涂层的降解^[30]。采用 PHS-3C 型 pH 计监测浸泡溶液的 pH 变化情况, 纯镁涂层在降解初期的 pH 变化迅速, 每 6 h 使用 pH 计测定浸泡液体的 pH。采用 pH 计连续观测涂层的降解情况, 特别观测降解初期的变化。每组样品重复测量 3 次, 每次实验选择 3 个样品为平行试样, 以纯钛基体和相同尺寸的镁块为对照。

1.4 抗菌性测试

抗菌实验选择大肠杆菌和金黄色葡萄球菌作为测试菌株, 对所有实验样品、器具进行高压、高温灭菌 1 h。将实验样品置于培养皿中, 采用移液器

分别取 $2 \mu\text{L}$ 大肠杆菌和金黄色葡萄球菌细菌悬液滴于样品表面, 覆盖保鲜膜, 使细菌悬液与样品表面充分接触。将培养皿置于 37°C 恒温培养箱中, 在样品与细菌悬液共同培养 12 h 后取出。在锥形瓶中加入 20 mL 洗脱液, 将保鲜膜置于洗脱液中顺时针搅拌 30 s 后静置浸泡 20 min, 在洗脱结束后用移液器精准量取 $2 \mu\text{L}$ 洗脱液, 并滴入牛肉膏蛋白胨培养基, 使用灭菌玻璃棒将洗脱液均匀地涂满整个培养基平面。将纯镁涂层样品的培养基置于 37°C 恒温培养箱中, 在 12 h 时取出, 结束培养, 观察 2 种细菌的生长情况。实验重复 3 次, 每次实验选择 3 个涂层样品为平行试样, 以纯钛基体为对照组样品。实验样品杀菌率的计算: $[(\text{对照组钛基体菌落数} - \text{实验组纯镁涂层菌落数}) / \text{对照组钛基体菌落数}] \times 100\%$, 通过平板计数法测定菌落数。当杀菌率高于 90% 时, 认为样品具有抗菌性。

2 结果及分析

2.1 有限元模型结果

本次模拟主要研究基体表面的沉积效果, 故基体采用极细化网格单元, 以提高计算精度, 其他部分采用较细化的网格单元, 以减小软件计算量, 提高模拟软件的计算效率^[28]。影响蒸镀法沉积镁涂层的因素很多, 本文根据已进行的实际实验结果, 选择蒸发温度、沉积时间和基体表面温度 3 个参数进行模拟研究。将工作气压设置为 1 Pa。为了确定沉积过程中不同影响因素对涂层的影响, 根据 Mg 在该温度下的饱和蒸气压及实际蒸发情况, 选择 3 组蒸发温度, 分别为 973、1 073、1 173 K; 选择基体温度为 293、373、473 K; 选择沉积时间为 30、60、90 min; 采用 L_9 正交法进行试验。

采用 COMSOL 软件模拟真空蒸发镀制备纯镁涂层, 蒸镀设备内部的粒子分布如图 2a 所示, 衬底材料表面涂层厚度分布如图 2b 所示。颜色表示沉积涂层的厚度, 即有少量粒子沉积在设备内壁, 多数粒子

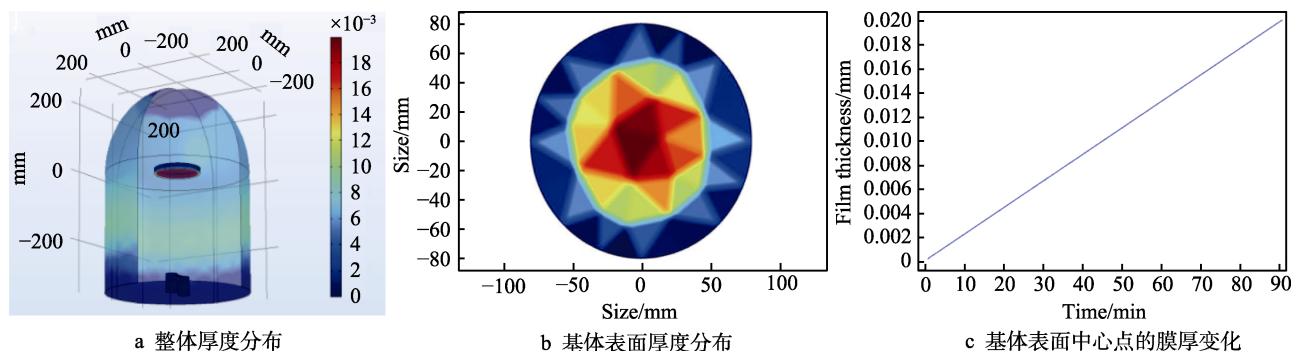


图 2 模拟实验涂层厚度分布

Fig.2 Coating thickness distribution map: a) overall thickness distribution; b) surface of the substrate material; c) membrane thickness change of the central point of the deposition surface

沉积在衬底材料上方,且在圆形衬底材料涂层沉积区域呈现中心厚、周围薄的趋势。通过比较 9 次正交试验的结果发现,各试验样品的涂层颜色规律基本一致,即厚度分布情况基本一致。沉积区中心区域为红色,即涂层厚度最厚。沉积区域占比约为 95%,说明涂层在选定沉积区的量最大。沉积中心沿半径向外延伸至 50 mm 处,涂层的厚度差在 2%以内,衬底区域内的沉积厚度基本一致,后处理时在数据集中添加了一个沉积表面的中心点,由沉积表面中心点的涂层膜厚变化(图 2c)可以发现,中心点的膜厚变化与时间成正比。正交实验结果如表 1 所示,在 90 min 时膜厚为 0.020 61 mm。通过计算,得出比例系数约为 0.000 229 mm/min。

经过计算对比不同因素和水平的 k 、 R ,认为蒸发温度对涂层质量厚度的影响最大,为主要影响因素,所以实验中采用 3 组蒸发温度(700、800、900 ℃)作为主要变量进行分析。

表 1 模拟实验涂层厚度正交实验结果
Tab.1 Results of orthogonal coating thickness in simulation experiment

Test number	Factor			Experimental result thickness/mm
	Evaporating temperature (A)	Deposition time (B)	Matrix surface temperature (C)	
1	1 (973 K)	1 (30 min)	1 (293 K)	0.000 08
2	1	2 (60 min)	2 (373 K)	0.000 15
3	1	3 (90 min)	3 (473 K)	0.000 23
4	2 (1 073 K)	1	2	0.000 72
5	2	2	3	0.001 44
6	2	3	1	0.002 15
7	3 (1 173 K)	1	3	0.006 87
8	3	2	1	0.013 74
9	3	3	2	0.020 61
k_1	0.000 45	0.007 66	0.009 17	
k_2	0.004 37	0.017 33	0.014 68	
k_3	0.041 22	0.022 99	0.022 13	
R	0.013 59	0.005 11	0.004 31	

2.2 纯镁涂层形貌分析

不同蒸发温度下,纯镁涂层的表面形貌如图 3 所示。在 3 种蒸发温度下制备的涂层均可以完整地覆盖基体,且随着蒸发温度的升高,涂层颗粒间隙逐渐变小,颗粒尺寸逐渐有融为一体的趋势。在 700 ℃条件下,除少量白色污染颗粒外,涂层表面更加平整,颗粒尺寸较小,为 1~3 μm,颗粒间存在明显的条状间隙。在 800 ℃条件下,涂层表面颗粒呈片状,颗粒尺寸之间差异较大,为 5~15 μm,颗粒与颗粒之间相对紧密,涂层呈片状分布,大部分颗粒表现出与周围颗粒融合的趋势,涂层的表面致密度相较于 700 ℃下有所提升。在 900 ℃条件下,涂层表面颗粒同样呈片状,颗粒尺寸在 5~8 μm 之间,大部分颗粒尺寸与 800 ℃下相同,但有更小尺寸颗粒出现,颗粒之间的间隙最小,连接最为紧密,所有颗粒均出现了彼此融合的现象。

随着蒸发温度的升高、粒子沉积速率的加快,粒子在蒸发过程中会发生剧烈碰撞,可能会引起蒸气原子气相结团后再沉积^[31],因此 800 ℃条件下相对于 700 ℃其晶粒尺寸明显增大,但是晶粒间仍然存在缝隙。当温度持续升高到 900 ℃时,粒子蒸发速率升高,粒子运动速率加快,快速沉积到基材表面,分布均匀,故在 900 ℃条件下晶粒呈片状分布,间隙最小。

不同蒸发温度下,样品截面的 SEM 图如图 4 所示。在 700 ℃下,涂层的厚度为 45 μm 左右。在 800 ℃下,涂层的厚度为 47 μm 左右。在 900 ℃时,涂层的厚度为 49 μm 左右。随着蒸发温度的升高,蒸发速率增大,涂层的表面厚度增加,与模拟实验结果保持一致趋势。可以看出,在 700 ℃时,涂层表面最为平整,无明显缝隙;在 800 ℃时,涂层表面平整度最低,较为粗糙;在 900 ℃时,涂层表面较为平整,但是存在明显的垂直于涂层的缝隙。

2.3 纯镁涂层的润湿性能分析

涂层样品的浸润性结果如图 5 所示,可见样品的接触角均大于 90°,且随着温度的升高,接触角不断增大。在 700 ℃条件下,涂层的接触角约为 94.9°。在

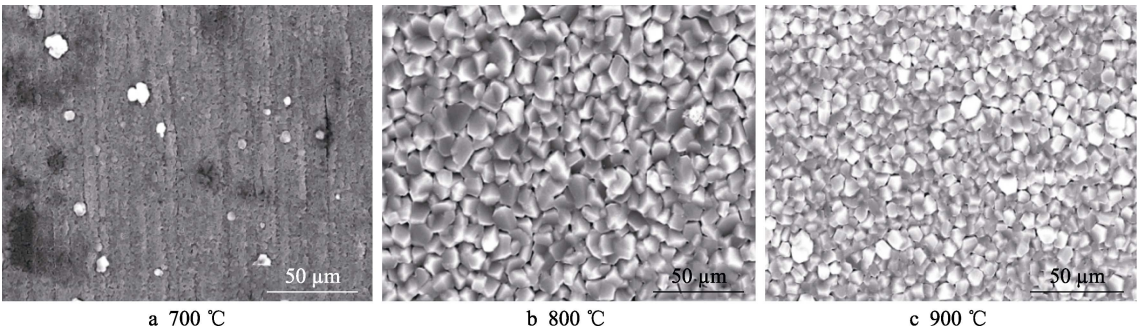
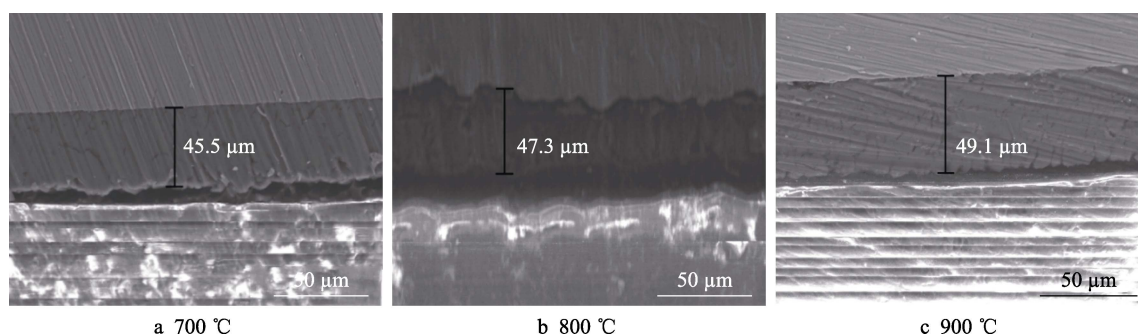


图 3 不同蒸发温度下样品的表面形貌
Fig.3 Surface morphology of samples at different evaporation temperatures



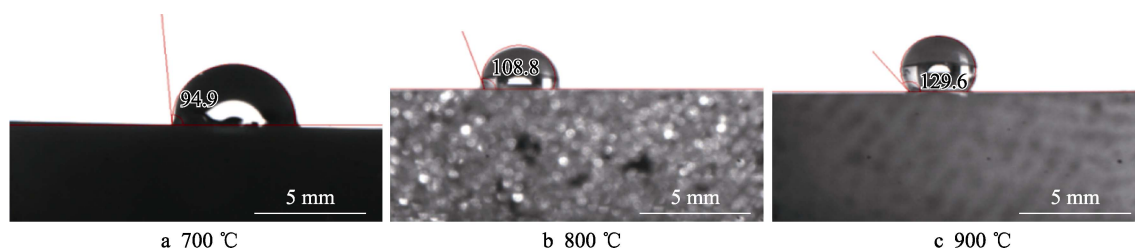
a 700 °C

b 800 °C

c 900 °C

图 4 不同蒸发温度下样品的截面

Fig.4 Cross section image of samples at different evaporation temperatures



a 700 °C

b 800 °C

c 900 °C

图 5 不同蒸发温度下涂层样品的表面接触角

Fig.5 Surface contact angle of samples at different evaporation temperatures

800 °C 条件下,涂层的接触角约为 108.8°。在 900 °C 条件下,涂层的接触角约为 129.6°。接触角反映了涂层的表面状况,随着蒸发温度的升高,纯镁涂层的疏水特性愈加明显。在 700 °C 条件下,涂层表面最为平整,颗粒间存在明显条状间隙,且表面颗粒间隙较大,液体可以在表面铺展开。在 800、900 °C 条件下,涂层表面颗粒尺寸较大,涂层的孔隙率降低,涂层表面相较于 700 °C 时粗糙,液体在样品表面无法充分渗入展开,因此接触角逐渐增大。

在 3 种蒸发温度下,样品均表现出疏水性,具有表面疏水性的材料可以减少液体在表面的滞留和吸附,从而降低细菌和其他微生物的附着和生长,有助于减小医用金属材料表面细菌污染和术后感染的风险,因此表面疏水性可以赋予材料一定的抗菌性、自洁性和抗凝血功能。

2.4 纯镁涂层的降解性分析

将不同蒸发温度下制备的纯镁涂层样品置于 Hank's 溶液中恒温 (37 °C) 持续浸泡 14 d,每天定时更换 pH 为 7.4 的 Hank's 溶液,以模拟人体体液环境,溶液的浸泡比例为 1.25 cm²/mL (按照 GB/T 16 886.12)。在不同蒸发温度下制备的纯镁涂层,在 Hank's 溶液中浸泡的 pH 变化情况如图 6 所示。由图 6 可知,纯镁对照组的 pH 一直保持在 10.5~10.7 之间,镁涂层样品的 pH 迅速达到峰值 (11),然后缓慢下降。降解最初的 12 h 内,900 °C 样品具有最高的 pH,甚至高于纯镁对照组,随后 900 °C 样品的 pH 下降速度高于 700 和 800 °C 样品,在 18 h 时 900 °C 样品的 pH 接近纯镁对照组。在 30、54、78 h 时镁涂

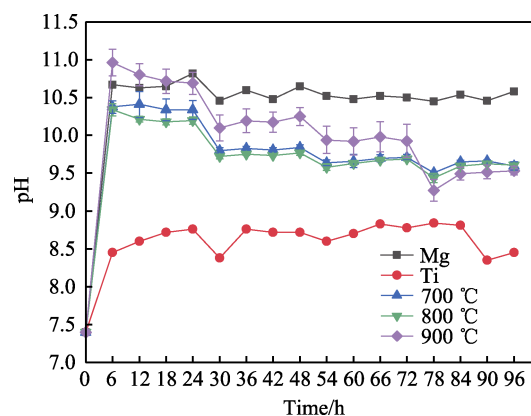


图 6 涂层降解过程 pH 的变化曲线

Fig.6 pH change curves of coating degradation process

层的 pH 剧烈下降是由于在 24、48、72 h 时更换了 pH 为 7.4 的 Hank's 溶液,因此镁涂层降解产生的 OH⁻ 浓度突然降低,导致测量时 pH 剧烈变化。纯镁对照组未出现 pH 剧烈变化的原因是对照组为块体镁,其降解较为稳定,可提供充足的 OH⁻, pH 不易突然下降,而镁涂层样品随着镁来源的消耗,不足以溶出足够的 OH⁻ 维持较高的 pH。900 °C 样品的 pH 变化最为明显,说明其耐蚀性最差。镁腐蚀公式: $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$, 在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中存在游离 OH⁻, 使溶液的 pH 发生改变, pH 越高,表明镁与水反应生成的 OH⁻ 越多,腐蚀速率越大,所以在腐蚀初期电流密度高、腐蚀速度快。随着腐蚀的进行,电流密度下降,腐蚀速度降低, pH 逐渐下降^[32]。通过分析数据集中设置的二维截点,绘制出阴极表面中点的电流密度变化情况,如图 7 所示。可以发现,阴极的电流密度持续减小,且电流密度与时间成反比,随着时间的延长,

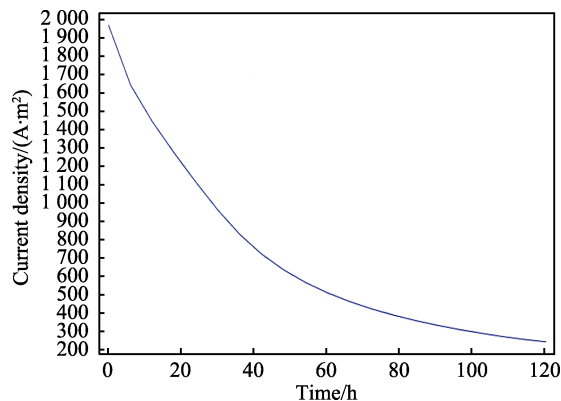


图 7 阴极表面中点处电流密度的变化
Fig.7 Change of the current density at the midpoint of the cathode surface

阴极处电流密度的降低幅度减小, 与实验中 pH 的降低结果保持一致。

人体的体液环境为中性, 具有一定的 pH 缓冲作用, 镁涂层降解结束, 局部累积的 OH⁻ 会被体液缓冲, 因此根据溶液 pH 降至 7.4 的时间长短来判断涂层的耐腐蚀性能。虽然 900 °C 样品的涂层厚度更大, 但从截面的扫描电镜照片 (图 4) 可见, 其表面颗粒较大, 颗粒间隙明显。基于腐蚀液接触面积增大和缝隙腐蚀等原因, 其降解速度将更大, 前期 900 °C 样品的 pH 最高, 说明其降解更快, 在 78 h 后其 pH 低于其他 2 种温度样品, 说明涂层降解接近尾声, 无法提供充足的 OH⁻ 和 Mg²⁺。从降解后是否提供稳定的镁离子角度来看, 700 °C 样品可更长时间地提供 Mg²⁺, 因此也能相对更持久地发挥 Mg²⁺ 的生物活性作用。由

图 6 可见, 涂层的降解时间随着蒸发温度的升高而下降。分析原因可能是蒸发温度升高, 蒸发速率增大, 沉积速率也随之增大, 沉积速率过快可能导致涂层应力增加, 内部产生缺陷, 涂层更容易开裂、剥落^[33]。涂层剥落沉淀至浸泡液体底部后, 整体腐蚀速率加快^[34], 定期换液也会带走部分沉淀产物, 导致 Mg(OH)₂ 减少, pH 快速下降。

实际实验无法及时监控降解初期涂层的变化, 故使用 omsol 模拟镁涂层降解前 24 h 的变化情况, 结果如图 8 所示, Comsol 模拟结果与实际实验结果吻合, 前 24 h 内部降解电流逐渐增大, 表明镁涂层降解速率一直在上升, 与 pH 测试结果一致; 24~120 h 阴极表面电流密度如图 7 所示, 逐渐降低最终趋于稳定, 表明后期腐蚀速率变慢, pH 逐渐下降, 仍与 pH 测试结果保持一致, 实验结果稳定。

2.5 纯镁涂层的抗菌性分析

大肠杆菌、金黄色葡萄球菌在 37 °C 条件下分别与 700 °C 纯镁涂层样品和纯钛基体对照组共培养 24 h 后, 其杀菌效果如图 9 所示。2 种细菌与样品共同培养 24 h 后, 纯钛基体对照组的固体培养基产生了大量细菌, 并且金黄色葡萄球菌的增殖数量显著高于大肠杆菌。纯镁涂层组的固体培养基只有少量细菌, 金黄色葡萄球菌的数量约为大肠杆菌数量的 2 倍。说明镁涂层样品相对于纯钛具有显著的杀菌作用, 钛基体上涂覆镁涂层弥补了纯钛基体抗菌性不足的缺点, 使其具有一定的生物活性。

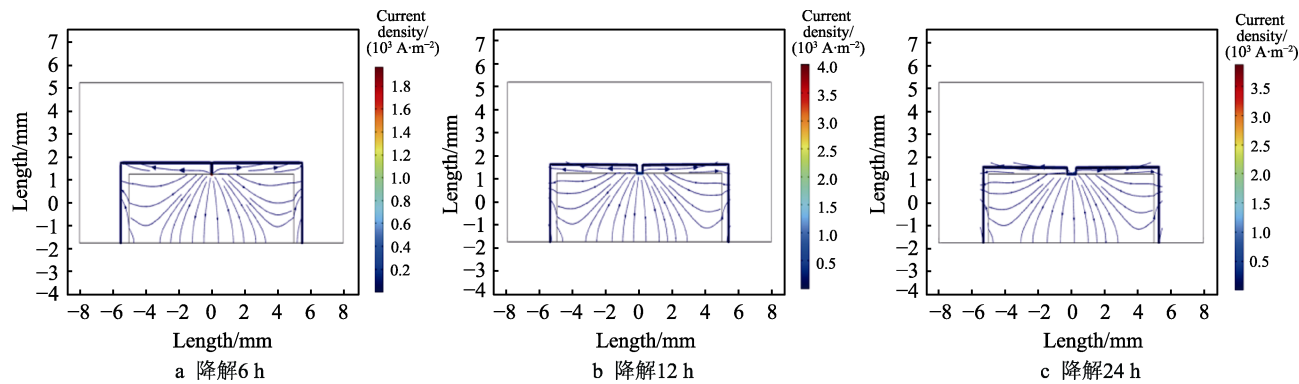


图 8 降解 24 h 内样品内部电流的变化
Fig.8 Change of internal current for 24 h degradation: a) sample degradation for 6 h; b) sample degradation for 12 h; c) sample degradation for 24 h

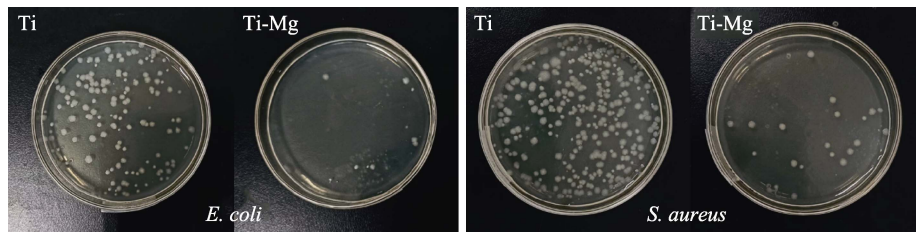


图 9 体外抗菌实验结果
Fig.9 In vitro antibacterial experimental results

对比纯镁块体发现,纯镁涂层抗菌性低于块体。分析原因可能是使用真空蒸发镀膜法提纯了纯镁涂层,涂层的致密性增大、耐蚀性增加,故降解过程缓慢,在降解过程中其 pH 低于纯镁块体。通过计算得到纯镁涂层对大肠杆菌的杀菌率达到了 95%左右,对金黄色葡萄球菌的杀菌率高于 93%,可以认定纯镁涂层样品具有一定的抗菌性能。

2.6 分析与讨论

使用 COMSOL 软件成功模拟了 Ti6Al4V 基体上采用真空蒸发镀膜方法制备纯镁涂层,在模拟涂层制备过程中研究了材料的蒸发温度、沉积时间、基体表面温度对涂层厚度的影响。同时,使用模拟参数制备纯镁涂层,并对涂层结构和性能进行表征。

本课题组采用多弧离子镀膜法在 Ti 合金基体上制备了纯 Mg 涂层^[35]。本实验采用真空蒸镀膜法制备的纯 Mg 涂层的颗粒尺寸比采用多弧离子镀膜法得到的颗粒尺寸大 1 个数量级,这与 Salunke 等^[36]采用蒸镀膜法在 Si 片表面制备纯 Mg 涂层的结果保持一致。采用多弧离子镀膜法产生的 Mg 等离子团在外加脉冲电压作用下与基体发生剧烈碰撞,离子团达到基体表面时具有的能量高于直接蒸发出来的 Mg 原子团。此外,采用蒸镀膜法蒸发出来的 Mg 原子团的数量更多,到达基体的形核中心数量低于多弧离子镀膜法,在衬底温度保持一致的情况下,采用蒸镀膜法的 Mg 原子迁移更加困难,因此形成的颗粒尺寸更大,颗粒之间也存在较大间隙,这就解释了 2 种制备方法在涂层颗粒尺寸上的差异。采用蒸镀膜法的沉积气压为 1 Pa,在相同沉积气压下,采用蒸镀膜法的沉积速率更高,约为多弧离子镀膜法的 5 倍,这与 Comsol 模拟的厚度结果基本符合。作为生物活性物质, Mg 的释放提供了多重生物效应,因此本实验采用蒸镀膜法制备的 Mg 涂层可以提供更丰富的 Mg 来源。

对于生物医用材料,更亲水的表面通常意味着更佳生物相容性^[37]。随着温度的升高, Mg 涂层由亲水转变为疏水,这可能与 900 °C 下表面的微观形貌有关。结合表面(图 3)及截面(图 4)的观察结果可知,900 °C 样品表面的颗粒之间形成了可延伸至涂层内部的缝隙,这种表面形貌类似于荷叶表面的微观结构,这可能是表面转变为疏水的原因。涂层的表面形貌将对其降解产生重大影响。

涂层降解的情况可由其 pH 变化呈现,根据医用镁合金降解研究共识,检测其降解 1、3、5、7 d 时的 pH。然而,涂层不同于块体材料,其非平衡状态可能导致其降解加速,因此本实验将监测间隔时间缩短至 6 h。由图 6 可知,在 6 h 内,样品的 pH 已经升至 10,900 °C 样品的 pH 最高,达到 11, Mg 涂层样品随后呈现缓慢下降的趋势,作为对照的 Mg 块体的 pH 一直保持在 10.5 左右。Mg 涂层的 pH 下降是因

每天更换浸提液, Mg 涂层逐渐被消耗,无法提供足够的 OH^- ,而 Mg 块体的反应物充足,因此其 pH 可保持稳定。在降解最初的 24 h 内,900 °C 样品的 pH 高于 Mg 块体,而 700 °C 和 800 °C 样品则低于 Mg 块体。高 pH 意味着更快的降解速度,700 °C 样品和 800 °C 样品的 pH 低于 Mg 块体的 pH,说明涂层的降解速度更低。这是因为蒸镀膜法对 Mg 材料有纯化作用,涂层中的杂质较少,发生电偶腐蚀的概率较低^[38-39],因此涂层的降解速率低于 Mg 块体(纯度为 99.9%)。900 °C 的 Mg 涂层样品的 pH 高于 Mg 块体是因为其表面有更多缝隙,虽然呈现一定的疏水性,但 Mg 与 H_2O 发生反应,其更大的表面积使得浸提液接触更充分,因此降解更迅速。在 72 h 后,900 °C 下的 Mg 涂层样品的 pH 低于其他 2 种涂层样品,说明接近尾声,无法提供足够的 OH^- 。在 24、48、72 h 后, pH 值的断崖式下降是因为换液周期为 1 d,导致反应生成的 OH^- 浓度突然减少。

随着 Mg 涂层样品的降解,会出现高 pH 环境,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都有抑制作用。这对于骨植入材料具有重要意义,特别是镁涂层在植入初期,甚至 6 h 内的 pH 可升高至 10 左右。这对于抑制细菌生长非常重要,可减少抗生素的使用,提高手术的成功率。Mg 涂层的应用将为解决骨科植入器件面临的感染问题带来新的希望。

3 结论

在钛合金基体表面制备出的纯镁涂层,靠近蒸发材料中心轴的表面部分沉积的涂层较厚,涂层厚度由中心轴向四周逐渐减小,最厚部位比最薄部位厚 13.6%。在影响涂层厚度的 3 个因素中,原料蒸发温度的影响最大,纯镁涂层的厚度与沉积时间成正比,其比例系数约为 0.000 229 mm/min。随着蒸发温度的升高,晶粒间隙逐渐变小,晶粒尺寸逐渐变大,且有融为一体的趋势。在不同蒸发温度下,涂层的表面接触角均大于 90°,表现为疏水性,有助于减小医用金属材料表面细菌污染和术后感染的风险,可以认为材料具有一定的抗菌性、自洁性和抗凝血功能。体外降解实验结果表明,在 700 °C 下制备的涂层样品在一定时间内均能保持碱性环境和镁离子溶出,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的杀菌率均达到 90%以上,表现出良好的抗菌性能,可以有效解决植入材料术后感染问题。

参考文献:

- [1] 任伊宾,杨柯,梁勇.新型生物医用金属材料的研究和进展[J].材料导报,2002,16(2):12-15.
REN Y B, YANG K, LIANG Y. Research and Develo-

- vement of New Biomedical Metallic Materials[J]. Materials Review, 2002, 16(2): 12-15.
- [2] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, et al. Ti Based Biomaterials, the Ultimate Choice for Orthopaedic Implants - a Review[J]. Progress in Materials Science, 2009, 54(3): 397-425.
- [3] 叶建华, 徐欢, 徐帅龙, 等. TC4 负泊松比复合结构的人工骨力学性能调控研究[J]. 精密成形工程, 2023, 15(5): 18-25.
- YE J H, XU H, XU S L, et al. Regulation of Mechanical Properties of TC4 Artificial Bone with Composite Negative Poisson's Ratio Structure[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2023, 15(5): 18-25.
- [4] CHURCH N L, PRASAD A, JONES N G. On the Design of Low Modulus Ti-Nb-Au Alloys for Biomedical Applications Author Links Open Overlay Panel[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2024, 157: 106633.
- [5] 王娟, 沈超, 王小蕊. 骨科植入材料的研究状况及发展趋势[J]. 中国材料科技与设备, 2012(6): 25-26.
- WANG J, SHEN C, WANG X R. Research Status and Development Trend of Orthopedic Implant Materials[J]. China Materials Technology and Equipment, 2012(6): 25-26.
- [6] 张孟. Ti₆Al₄V 合金表面 Ta 基改性层的耐磨耐蚀性及生物学行为研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2022: 9-15.
- ZHANG M. Study On Wear Resistance and Biological Behavior of Ta Base Modified Layer on Ti₆Al₄V Alloy Surface[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022: 9-15.
- [7] 王杰, 李浩鹏. 医用钛合金材料表面改性对骨整合影响的研究进展[J]. 生物骨科材料与临床研究, 2021, 18(4): 33-38.
- WANG J, LI H P. Research Progress on the Effect of Surface Modification of Medical Titanium Alloy Material on Osseointegration[J]. Orthopaedic Biomechanics Materials and Clinical Study, 2021, 18(4): 33-38.
- [8] GAO H, NIU J Z, ZHANG C, et al. A Dealloying Synthetic Strategy for Nanoporous Bismuth-Antimony Anodes for Sodium Ion Batteries[J]. ACS Nano, 2018, 12(4): 3568-3577.
- [9] 余森, 于振涛, 牛金龙, 等. 钛合金植入物与人体组织表面/界面相互作用研究进展[J]. 热加工工艺, 2017, 46(22): 18-22.
- YU S, YU Z T, NIU J L, et al. Research Progress of Surface/Interface Interaction between Titanium Alloy Implants and Human Tissue[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(22): 18-22.
- [10] 唐萍, 江少群, 王刚. 骨植入医用钛合金表面改性涂层研究进展[J]. 中国材料进展, 2021, 40(8): 631-638.
- TANG P, JIANG S Q, WANG G. Research Progress of Surface Modification Coatings on Titanium Alloys for Bone Implants[J]. Materials China, 2021, 40(8): 631-638.
- [11] 郭宇. 生物医用镁合金激光喷丸强化与摩擦学特性研究[D]. 济南: 济南大学, 2021: 4-12.
- GUO Y. Study on Reinforcement and Tribology Properties of Laser Magnesium Alloy[D]. Jinan: University of Jinan, 2021: 4-12.
- [12] 肖雯心, 王叶, 马凯, 等. 镁合金表面化学转化涂层研究进展[J]. 材料导报, 2024, 38(12): 192-203.
- XIAO W X, WANG Y, MA K, et al. Research Progress of Chemical Conversion Coatings on Magnesium Alloys[J]. Materials Reports, 2024, 38(12): 192-203.
- [13] 常欣楠, 刘磊. 生物可降解镁基材料在颅颌面外科的应用及其研究进展[J]. 国际口腔医学杂志, 2024, 51(1): 107-115.
- CHANG X N, LIU L. Applications and Research Progress of Biodegradable Magnesium-Based Materials in Cranio-maxillofacial Surgery[J]. International Journal of Stomatology, 2024, 51(1): 107-115.
- [14] 王国庆, 李广芳, 刘宏芳. 医用可降解镁合金应用及表面改性研究进展[J]. 表面技术, 2024, 53(7): 15-30.
- WANG G Q, LI G F, LIU H F. Research Progress in Application and Surface Modification of Medical Degradable Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2024, 53(7): 15-30.
- [15] 邢晓乐. 用仿生涂层控制镁合金的降解速率[D]. 沈阳: 东北大学, 2012: 2-5.
- XING X (L/Y). The Degradation Rate of the Magnesium Alloy Was Controlled By the Biomimetic Coating[D]. Shenyang: Northeastern University, 2012: 2-5.
- [16] 颜廷亭, 谭丽丽, 熊党生, 等. 医用镁金属材料的研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(1): 110-112.
- YAN T T, TAN L L, XIONG D S, et al. Research Progress in Magnesium-Based Metals for Medical Applications[J]. Materials Review, 2008, 22(1): 110-112.
- [17] 刘辰. 骨植入用新型可降解镁合金材料设计及生物医学功能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016: 6-7.
- LIU C. Design of New Biodegradable Magnesium Alloy Material for Bone Implantation[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016: 6-7.
- [18] 冯宴荣, 周亮, 贾宏耀, 等. 医用镁合金微弧氧化工艺研究进展[J]. 表面技术, 2023, 52(7): 11-24.
- FENG Y R, ZHOU L, JIA H Y, et al. Research Progress on Micro-Arc Oxidation of Medical Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2023, 52(7): 11-24.
- [19] 黄志鹏, 许文武. 镁离子作为生物活性离子在骨植入材料中的应用[J]. 材料导报, 2024, 38(增刊 1): 72-80.
- HUANG Z P, XU W W. Application of Magnesium Ions as Bioactive Ions in Bone Implant Materials[J]. Materials Reports, 2024, 38(Sup.1): 72-80.
- [20] 刘宗元. 骨植入用材料表面生物功能镁涂层的制备及性能研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2017: 7-12.
- LIU Z Y. Preparation and Properties of Biofunctional Magnesium Coating on Material Surface for Bone Implantation[D]. Anshan: Master's Dissertation of Liaoning University of Science and Technology. 2017:7-12.
- [21] 于晓明, 谭丽丽, 万鹏, 等. 医用镁及镁合金研究进展

- [J]. 中国医疗设备, 2015, 30(9): 1-5.
YU X M, TAN L L, WAN P, et al. Progress in Research of Mg and Mg Alloys for Medical Applications[J]. China Medical Devices, 2015, 30(9): 1-5.
- [22] YU X M, IBRAHIM M, LU S H, et al. MgCu Coating on Ti₆Al₄V Alloy for Orthopedic Application[J]. Materials Letters, 2018, 233: 35-38.
- [23] 吴成元, 王熹, 周科朝, 等. 真空蒸镀钨改性金刚石/铜硼复合材料导热性能[J]. 中国有色金属学报, 2024, 34(7): 2293-2303.
WU C Y, WANG X, ZHOU K C, et al. Thermal Conductivity of Tungsten Modified Diamond/Copper-Boron Composites by Vacuum Vapor Deposition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2024, 34(7): 2293-2303.
- [24] WITTE F, KAESE V, HAFERKAMP H, et al. In Vivo Corrosion of Four Magnesium Alloys and the Associated Bone Response[J]. Biomaterials, 2005, 26(17): 3557-3563.
- [25] 罗立平, 张赫. 电磁感应加热蒸发金属铈及蒸气密度测量[J]. 稀有金属与硬质合金, 2017, 45(4): 37-41.
LUO L P, ZHANG H. Metal Cerium Evaporation by Electromagnetic Induction Heating and Vapor Density Measurement[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2017, 45(4): 37-41.
- [26] 陈超. 影响真空蒸发镀膜膜厚的因素分析[J]. 数字通信世界, 2018(8): 65.
CHEN C. Analysis of the Factors Affecting the Thickness of the Vacuum Evaporation Coating Film[J]. Digital Communication World, 2018(8): 65.
- [27] 王伟. 浅析真空镀膜技术的现状及进展[J]. 科学技术创新, 2018(28): 146-147.
WANG W. On the Current Status and Progress of Vacuum Coating Technology[J]. Scientific and Technological Innovation, 2018(28): 146-147.
- [28] 杨明. 固体间碰撞与流体耦合的数值分析方法研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2019: 3-15.
YANG M. Numerical Analysis of the Coupling Between Solid Collision and Fluid[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2019: 3-15.
- [29] 范启洲. 医用锌合金丝材的制备与体外降解性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2021: 6-14.
FAN Q Z. Preparation and In Vitro Degradation Properties of Medical Zn Alloy Wire[D]. Nanjing: Southeast University, 2021: 6-14.
- [30] 汪荣香, 洪立鑫, 章晓波. 生物医用镁合金耐腐蚀性能研究进展[J]. 材料工程, 2021, 49(12): 14-27.
WANG R X, HONG L X, ZHANG X B. Research Progress in Corrosion Resistance of Biomedical Magnesium Alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(12): 14-27.
- [31] 袁广银, 张佳, 丁文江. 可降解医用镁基生物材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2011, 30(2): 44-50.
YUAN G Y, ZHANG J, DING W J. Research Progress of Mg-Based Alloys as Degradable Biomedical Materials[J]. Materials China, 2011, 30(2): 44-50.
- [32] 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 Y J, BI Y Z, HE D L, et al. Research Progress on Surface Modification of Biodegradable Magnesium and Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2019, 48(9): 11-19.
- [33] 陈兴伟, 吴建华, 王佳, 等. 电偶腐蚀影响因素研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(4): 363-366.
CHEN X W, WU J H, WANG J, et al. Progress in Research on Factors Influencing Galvanic Corrosion Behavior[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22(4): 363-366.
- [34] 刘通. 医用镁合金生物降解行为研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011: 5.
LIU T. Study on the Biodegradation Behavior of Medical Magnesium Alloys[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011: 5.
- [35] 于晓明, 谭丽丽, 刘宗元, 等. Ti₆Al₄V 表面生物功能纯 Mg 薄膜制备及性能研究[J]. 金属学报, 2018, 54(6): 943-949.
YU X M, TAN L L, LIU Z Y, et al. Preparation and Properties of Biological Functional Magnesium Coating on Ti₆Al₄V Substrate[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2018, 54(6): 943-949.
- [36] SALUNKE P, SHANOV V, WITTE F. High Purity Biodegradable Magnesium Coating for Implant Application[J]. Materials Science and Engineering: B, 2011, 176(20): 1711-1717.
- [37] 阮子宁, 陈春霞, 刘强, 等. 聚(邻苯二酚-己二胺)-聚苯乙烯复合材料的亲疏水性能研究[J]. 齐鲁工业大学学报(自然科学版), 2015, 29(2): 18-21.
RUAN Z N, CHEN C X, LIU Q, et al. The Study for the Superhydrophobic and Superhydrophilic Performances of the Polystyrene@ Poly (catechol-hexamethylene diamine)[J]. Journal of Qilu University of Technology (Natural Science Edition), 2015, 29(2): 18-21.
- [38] SONG G, ATRENS A. Understanding Magnesium Corrosion-a Framework for Improved Alloy Performance[J]. Advanced Engineering Materials, 2003, 5(12): 837-858.
- [39] 张弛, 王俊升, 李鑫, 等. 耐腐蚀镁合金的成分设计方法研究进展[J]. 航空制造技术, 2023, 66(6): 85-98.
ZHANG C, WANG J S, LI X, et al. Research Progress on Design of Corrosion Resistant Mg Alloys[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2023, 66(6): 85-98.