

钛基微纳多级结构钽涂层的构建及其表面特征研究

李 英¹, 鲁 放², 石志锋¹, 余遵雄¹, 谭帼馨³, 李伟平¹, 王双瑛¹, 宁成云¹

(1. 华南理工大学, 广东 广州 510641)

(2. 广州中医药大学, 广东 广州 510006)

(3. 广东工业大学, 广东 广州 510006)

摘 要: 采用等离子喷涂技术在医用纯钛基体表面构建出微纳多级结构钽涂层。利用 SEM、EDS 和 XRD 分析微纳多级结构钽涂层的形貌、化学组成和物相组成, 并根据 ASTM C633-79 评价涂层与基底的结合强度; 采用牛血清蛋白(BSA)对比研究了钛基钽涂层与医用纯钛对照样表面的蛋白吸附行为。结果表明, 在喷涂距离为 110 mm、喷涂功率为 30 kW 时制备的钛基钽涂层具有典型微纳多级结构特征, 且与基体结合强度高、Ta 相对含量高; 蛋白吸附实验表明钛基钽涂层表面蛋白吸附量均高于医用纯钛对照样, 具有良好的蛋白吸附能力。

关键词: 微纳多级结构; 钽涂层; 等离子喷涂; 生物活性

中图分类号: TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2020-06

颅骨缺损是整形外科和神经外科领域的常见问题, 其修复不仅需要恢复正常的头颅轮廓, 更需要恢复正常的生理功能^[1]。目前, 应用于临床的颅骨修复材料品种较多^[2], 其中钛合金网和钛钉因其强度高、抗击打、易于塑形等优点成为颅骨修复的热门材料^[3]。然而许多报道表明钛合金颅骨修复材料术后容易出现皮下积液、切口及头皮感染等修补后并发症^[4,5], 主要是由于钛合金材料难以满足头皮软组织所需的生物相容性。

钽被称为“亲生物金属”, 具有优良的化学稳定性和抗腐蚀性, 与皮肤软组织有良好的生物相容性、与体液无不良反应, 成为外科植入物材料领域的研究热点^[6]。此外材料表面的微纳米结构有利于蛋白质的吸附, 能促进细胞的粘附与增殖, 并对细胞具有诱导成骨作用^[7,8]。因此, 结合钽金属优良特性, 制备具有微纳结构的颅骨修复材料, 有利于提高其生物相容性, 促使头皮组织更易在植入体表面粘附, 并减少术后并发症的可能。已有研究表明, 在医用金属材料表面制备钽涂层, 能够提高金属材料生物相容性和耐蚀性, 并能促进细胞增殖^[9], 如 Li 等^[10]采用等离子注入的方法在 TiNi 合金上制备金属钽涂层, 提高了基体耐蚀性, 并减少了 Ni 离子溶出, 从而提高了细胞相容性; L. Hallmann 等^[11]采用磁控溅射的方法在钴镍合金表面沉积了钽涂层, 提高了基体的生物相容性。

本实验以医用纯钛为基体, 利用等离子喷涂技术制

备微纳多级结构钽涂层。采用 SEM、XRD 等方法分析不同喷涂参数下涂层的显微形貌和组成; 采用 3D 表面轮廓仪表征涂层表面粗糙度和一维轮廓特征, 拉伸试验分析涂层与基底的结合力; 并通过蛋白吸附试验对比研究钛基钽涂层与医用纯钛表面的蛋白吸附行为, 为有效改善钛基颅骨修复材料的生物活性、制备钛基钽复合涂层提供理论研究依据。

1 实 验

等离子喷涂粉末选用冶金一级钽粉 [$\omega(\text{Ta}) = 99.50\%$, $\omega(\text{O}) \leq 0.40\%$](北京东方中色钽铌科技有限公司), 平均粒径为 35 ~ 75 μm 。基体材料选用医用纯钛(99.9%, 宝鸡市启辰新材料科技有限公司), 试样尺寸为 10 mm × 2 mm, 喷涂前对医用纯钛基体表面采用 Al_2O_3 进行喷砂预处理(Sandblasted Ti), 并进行清洗。等离子喷涂流程如图 1 所示。

利用大气等离子喷涂设备(Praxair 770, 美国普莱克斯公司)进行材料的喷涂, 主气采用氩气, 辅气采用氦气, 送粉速率为 12 g/min。喷涂参数见表 1。钽粉颗粒在等离子喷枪中被迅速加热熔融并获得较髙速度, 喷涂过程中熔融颗粒雾化, 并被冲击到基体表面, 形成表面微纳多级结构涂层。

将制备的样品超声清洗并干燥, 通过扫描电子显微镜(SEM, FEI: QUANTA 200)观察其表面和断面形

收稿日期: 2015-08-09

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(2012CB619100); 国家自然科学基金(51372087, 51232002, 51072057)

作者简介: 李 英, 女, 1989 年生, 硕士生, 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641, E-mail: imcyning@scut.edu.cn

貌，通过 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE)表征涂层的物相组成和结晶度。

本实验选用德国 Breitmeier 公司生产的 SMS Expert 多功能光电 3D 表面测量系统分析不同喷涂参数下钛基钽涂层的表面粗糙度；根据美国材料学会涂层拉伸结合强度测试标准 ASTM C633-79，在 GP-TS2000M 万能力学试验机上将喷制涂层的对偶件以加载速度 5 mm/min 进行拉伸，直至涂层与基体断裂，并记录最大的加载值。重复测试 5 次，取平均值。测试得到加载力平均值后，使用公式(1)计算涂层结合力强度：

$$\sigma = \frac{F}{S} \tag{1}$$

式中： σ 为涂层的结合强度(MPa)； F 为试样破断的最大载荷(N)； S 为试样的涂层面积(mm²)。

使用牛血清蛋白(Albumin from Bovine Serum, BSA) 分析医用纯钛与钛基钽涂层表面蛋白吸附量。采用 BCA 试剂盒(北京康为世纪生物科技有限公司)法，每组 5 个平行样，用酶标仪(Synergy H1)测定浸泡样品 6 和 24 h 后溶液吸光度，并计算蛋白含量。

2 结果与分析

2.1 涂层显微形貌及成分分析

图 2 为喷涂距离为 110 mm 时，不同功率下等离子喷涂制备钽基钽涂层及喷砂前后医用纯钛基体的表面形貌 SEM 照片。可以看出，喷砂处理后，医用纯钛基体表面粗糙度大大增加；涂层表面主要由熔融摊平的颗粒互相层叠而成，表面粘附少量未完全熔融的细小颗粒。结合等离子喷涂过程(等离子喷涂工艺机理见图 1)，可知大部分钽粉被高温等离子焰流加热熔融，高速撞击在钛基体上并铺展开，而少量颗粒则在飞行过程中发生冷却凝固，保持部分原形。

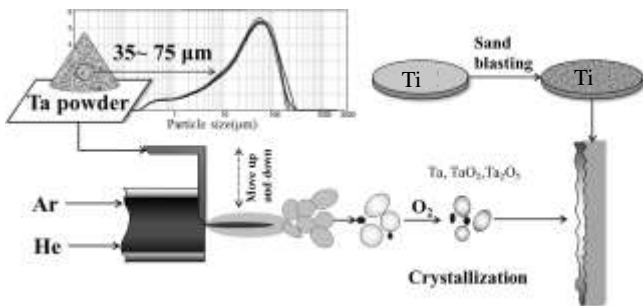


图 1 等离子喷涂制备钛基钽涂层工艺原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of plasma spraying coating on titanium substrate with tantalum

表 1 等离子喷涂工艺参数及不同参数下涂层与基底结合力
Table 1 Plasma spraying parameters and binding force between tantalum coating and substrate under various spraying parameters

Sample	No.	Power/kW	Distance/mm	Binding force/MPa
A	1#	15	110	19.96 ± 0.42
	2#	20	110	20.76 ± 0.18
	3#	25	110	21.79 ± 0.25
	4#	30	110	27.15 ± 0.60
	5#	35	110	18.55 ± 0.28
B	6#	30	70	16.23 ± 0.16
	7#	30	90	10.21 ± 0.38
	8#	30	130	24.26 ± 0.39
	9#	30	150	19.96 ± 0.64

当喷涂功率为 15~25 kW 时，涂层表面有明显的球形颗粒物，是由于钽熔点较高(3000 ℃左右)，功率较低时等离子喷涂焰流温度较低，钽粉颗粒无法完全熔融，导致钽涂层表面有较大颗粒；当喷涂功率为 30~35 kW 时，涂层表面较为均匀；但考虑到能源问题，制备功率为 20~30 kW 时较为合适；由图 2(4#, 6#~9#)可知，当固定喷涂功率为 30 kW 改变喷涂距离时，涂层表面形貌没有明显变化，表明当喷涂功率能够使钽粉充分熔融时，喷涂功率的改变不会导致涂层表面形貌的宏观变化。

图 3 为工艺号 4#条件下制得等离子喷涂钛基钽涂层表面微纳多级形貌 SEM 照片。表面形貌观察表明，涂层表面存在尺寸不一的不规则气孔，扁平状的颗粒相互连接，构成连续结构，并有部分球形颗粒或被扁平颗粒包裹，或粘附在扁平颗粒表面；同时在扁平颗粒表面或交界处，具有纳米级孔洞、和阶梯状不规则结构，构成粗糙的涂层表面。微纳多级形貌的形成，是喷涂过程中熔融颗粒溅射到基体表面和部分熔融颗粒氧化结晶的共同作用，如图 1 所示。采用不同喷涂参数制备钛基钽涂层时，钽颗粒均经历熔融、喷溅、氧化结晶的过程，但喷涂功率和喷涂距离过小或过大时，钽颗粒熔融程度不理想，影响扁平颗粒与球形颗粒的尺寸与结合程度；同时结晶过程受到影响。因此喷涂参数在一定范围内的工艺号(4#, 5#, 7#, 8#)可观察到明显的微纳多级结构。

研究表明^[12]，当材料表面存在尺寸 > 10 μm 的孔洞时，会影响细胞的粘附和排列方式。结合一维表面轮廓分析，涂层表面呈现较大起伏基础上存在多级不规则孔洞结构，此种结构的存在大大增加了涂层的表面积，同

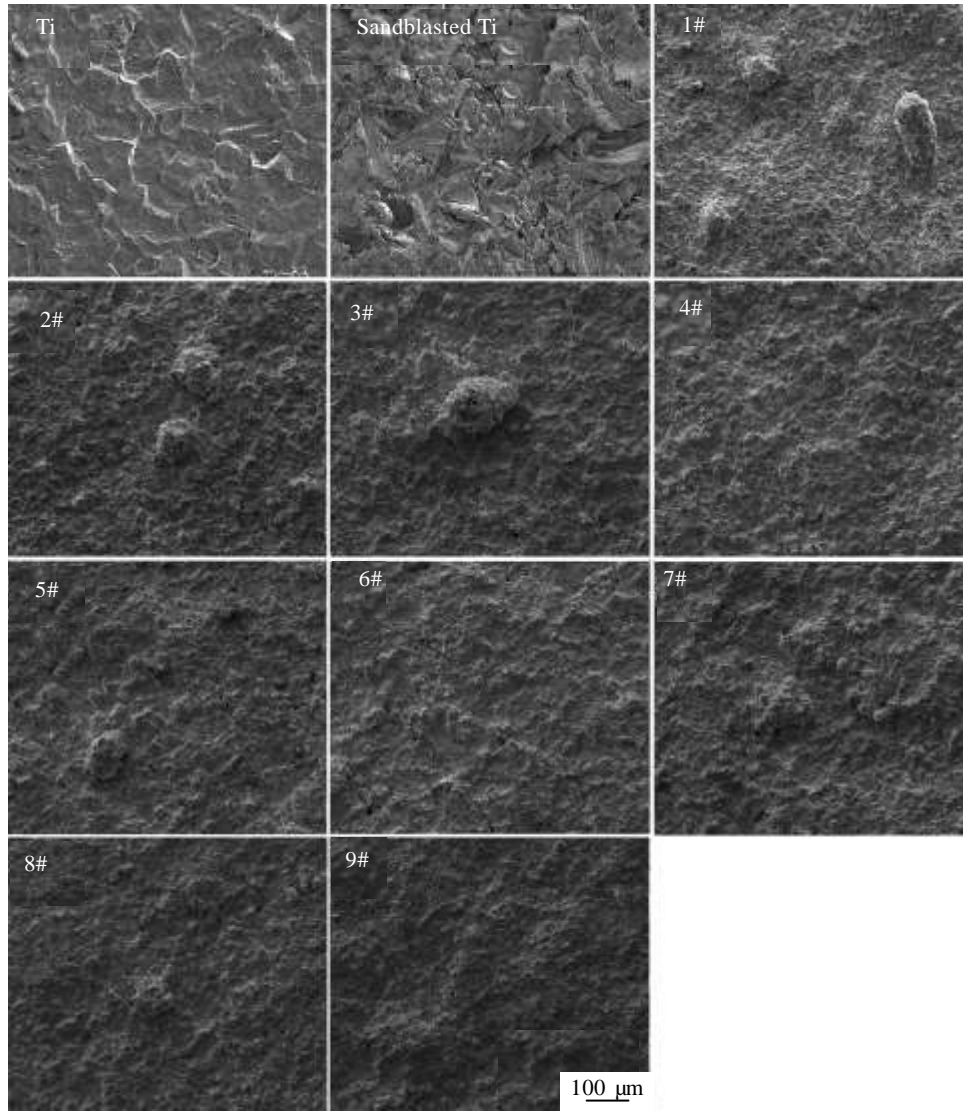


图 2 不同工艺参数下制备的钽涂层和喷砂前后医用纯钛基体表面 SEM 照片

Fig.2 SEM surface morphologies of tantalum coatings prepared with different spraying parameters and medical titanium substrate before and after grinding cleaning

时增加了植入体与皮肤软组织结合面积。等离子喷涂涂层表面的一定孔隙率和粗糙结构,有利于胶原纤维与细胞与涂层表面形成交叉连接,大大增强了涂层与皮肤组织的结合强度。

图 4 为涂层(4#)断面形貌分析。可清晰看到,涂层与喷砂后的医用纯钛基体很好的结合在一起,熔融颗粒层叠堆积使得涂层有较高的致密度。沿着垂直基体表面方向,涂层的孔隙率呈梯度增大趋势。可见随着喷涂的不断进行,前一批喷涂颗粒摊平在基体后又受到喷焰和后一批高温喷涂颗粒的加热,从而使前一批熔融更加完全,致密度也更高,而最后一批喷涂颗粒则没有再次被加热,产生较多孔隙,致密度下降。由于不同喷涂参数下,等离子喷涂

过程基本相同,因此不同工艺号涂层断面形貌与厚度基本一致。由断面 SEM 照片可知涂层厚度为 120 μm 左右。

通过不同等离子喷涂参数制备的钛基钽涂层 XRD 图谱(图 5, 图 6)可知,涂层主要为 Ta 衍射峰以及少量氧化钽,涂层中的氧化钽衍射峰主要来源于被氧化的基体。但从图中可见在不同喷涂参数下制备的涂层中它们的衍射峰强度不同,即含量不一样。在喷涂距离为 110 mm,喷涂功率为 15~35 kW 时(工艺号 1#~5#),Ta 含量依次为 4#>3#>5#>2#>1#;在喷涂功率为 30 kW,喷涂距离为 70 mm~150 mm 时(工艺号 4#, 6#~9#),Ta 含量依次为 4#>7#>8#>6#>9#,由 Ta 相对含量可知,喷涂距离为 110 mm,喷涂功率为 30 kW 时,制备钽涂层较为合适,这与 SEM 照片亦相符。

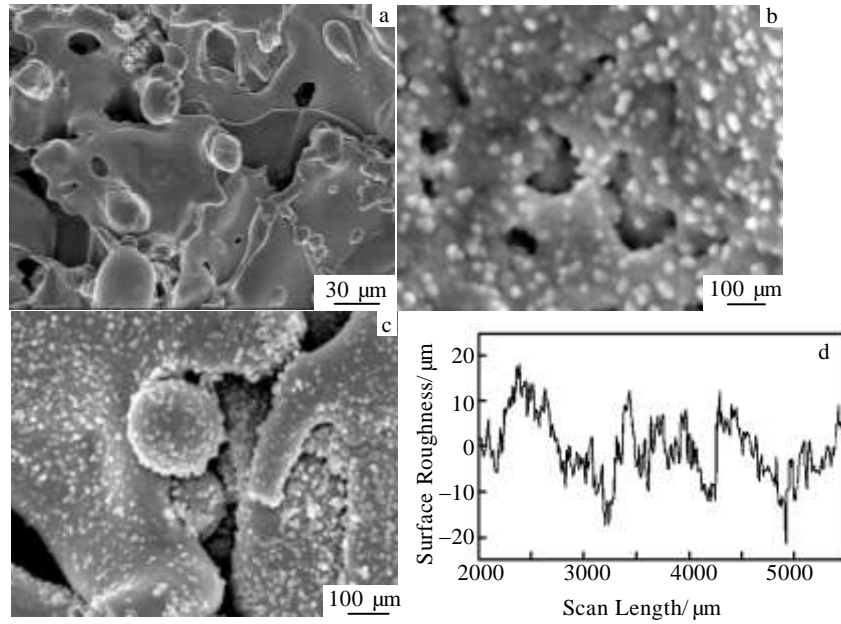


图 3 4#条件下等离子喷涂钽涂层表面微纳米多级结构 SEM 形貌及表面轮廓(一维)

Fig.3 Nano-microstructure of tantalum coatings prepared by plasma spraying under 4# process parameters: (a) microstructure on coating; (b) nano holes on coating; (c) nanoscale pores and particles on coating; (d) profile of the surface morphology

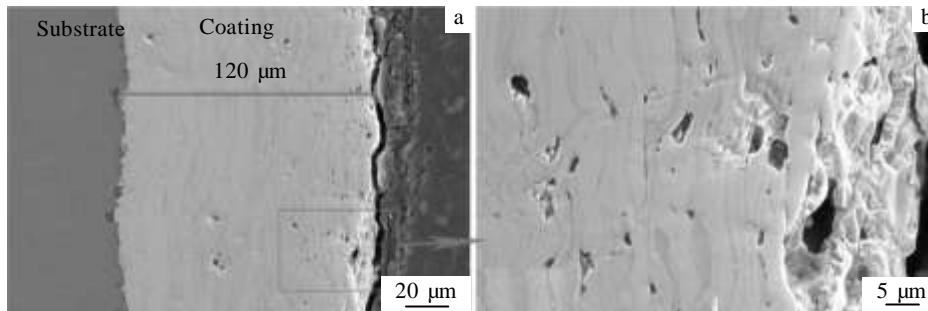


图 4 4#条件下等离子喷涂钽涂层截面二次电子照片

Fig.4 SEM cross-sectional view of the tantalum coatings prepared by plasma spraying under 4# process parameters

由图 5、6 可知，改变喷涂距离和喷涂功率时， TaO_2 及 Ta_2O_5 含量发生变化。由图 1 等离子喷涂过程可知，改变喷涂距离和喷涂功率时，Ta 颗粒融化程度不同，与大气中的 O_2 接触面积、反应程度发生改变。表明改变喷涂距离和喷涂功率，可改变涂层的氧化程度。

2.2 涂层粗糙度与结合力测试

图 7 为不同等离子喷涂参数下制备的钛基钽涂层表面粗糙度。由图 7 可知，当喷涂距离固定为 110 mm 时，喷涂功率为 15 ~ 25 kW 下涂层表面粗糙度较高。结合图 1 可知，等离子喷涂过程中，当喷涂功率较低时，虽然焰流温度能使钽粉融化，但由于钽颗粒温度低、速度慢、冷却快，撞击基材表面后不能充分延展，造成涂层表面粗糙度较大；等离子喷涂功率为 30 kW 时，

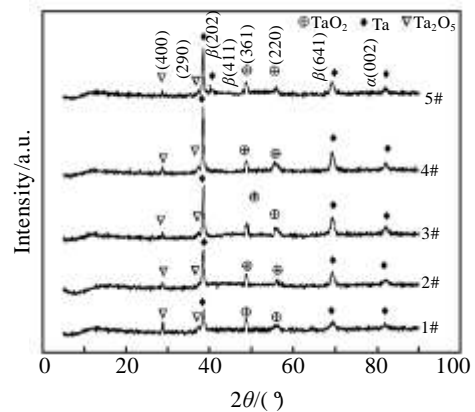


图 5 喷涂距离为 110 mm 时不同功率下制备的钽涂层 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of the coatings with different spraying powers when spraying distance was 110 mm

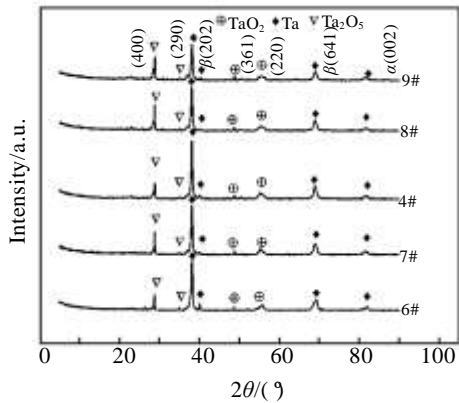


图 6 喷涂功率为 30 kW 时不同喷涂距离制备的钽涂层 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the coatings with different spraying distances when spraying power was 30 kW

钽颗粒温度高、速度较快，撞击基材后充分延展，涂层表面均匀性最佳；当等离子喷涂功率过高，达到 35 kW 时，等离子焰流速度加快，涂层氧化减少，钽粉在等离子焰流内停留时间缩短，受热不充分，熔融状态反而变差。在相同的喷涂功率条件下，改变喷涂距离时，涂层表面粗糙度变化不大。喷涂距离为 70, 90, 150 mm 时钽粉融化效果几乎相同。结合图 7 可知，等离子喷涂功率为 30 kW、喷距为 110 mm 时颗粒融化状态好，表面均匀性较理想。这与前文 SEM、XRD 结果相符。

在不同等离子喷涂参数下制备的钽涂层与基体结合力见表 1。可知，在不同工艺参数下，钽涂层与医用纯钛基体抗拉结合力不同；当喷距为 110 mm，喷涂功率为 15 ~ 30 kW 时(1#~4#)，抗拉结合力强度随喷涂功

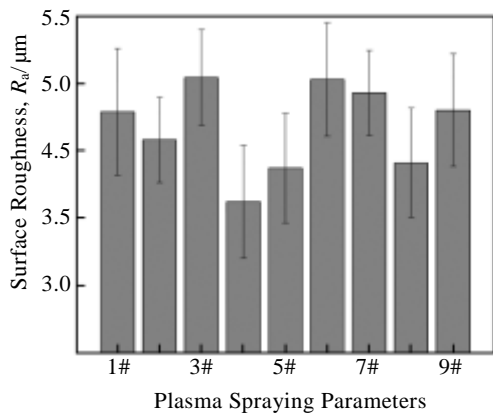


图 7 不同等离子喷涂功率下制备钽涂层的表面粗糙度

Fig.7 Surface roughness of the coatings with different spraying parameters

率增大而增大，说明在基体经过相同粗化处理的情况下，钽粉颗粒的熔融程度与抗拉结合力呈正相关；喷涂功率都为 30 kW 时，喷距为 110 ~ 130 mm 时，涂层结合力较好。

2.3 蛋白吸附实验

图 8 为医用钛片与喷涂样品浸没在浓度为 100 μg/mL 的牛血清蛋白 BSA 溶液中 6 和 24 h 后的 BSA 吸附值。其中以吸光度为纵坐标，溶液中 BSA 蛋白浓度为横坐标绘制的标准曲线为 $y = 0.0022x + 0.1334$ ，相关系数 $R^2 = 0.9851$ 。由图 8 可知，浸没 6 和 24 h 后，钛基钽涂层表面蛋白吸附量均高于医用纯钛表面。在同一实验条件下，影响蛋白在 Ta 涂层和 Ti 表面吸附行为的影响因素可以归结为材料表面性质不同，有研究认为蛋白吸附过程中的相互作用包括氢键作用、静电作用和疏水作用等相互作用^[13]。当植入体进入人体后，血液和组织液中的蛋白质会首先和材料发生作用，发生免疫反应。植入材料表面上较好的蛋白吸附，不仅能够增加材料的生物相容性，避免炎症和排斥反应，也有助于细胞在材料上粘附和生长。因此，微纳米多级结构钽涂层有利于提高植入体表面生物活性。

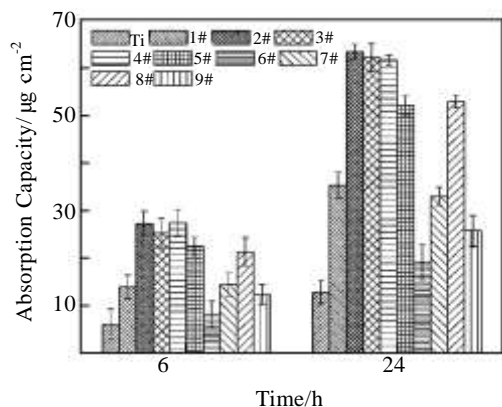


图 8 医用纯钛表面与钽涂层表面的 BSA 吸附值

Fig.8 BSA absorption capacity of titanium substrate surface and tantalum coating

3 结 论

1) 采用等离子喷涂方法，可在纯钛基体表面制备具有微纳米多级结构、与基底结合良好的钽涂层。当喷涂功率为 30 kW 左右，喷涂距离为 110 mm 左右时，制备的钽涂层中 Ta 相对含量高，且涂层较为均匀，结合力强。

2) 采用等离子喷涂技术制备的钛基钽涂层蛋白吸附性能优于医用纯钛，表明微纳米多级结构钽涂层有利于提高材料的生物活性。

参考文献 References

- [1] Chiarini L, Figurelli S, Pollastri G *et al. Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery* [J], 2004, 32(1): 5
- [2] Bai Feng(白 峰), Li Guochen(李国臣), Liu Jian(刘 建) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 1986
- [3] Kaido T, Noda T, Otsuki T *et al. Journal of ECT*[J], 2011, 27(1): E27
- [4] Cheng Y K, Weng H H, Yang J T *et al. Journal of Clinical Neuroscience* [J], 2008, 15(10): 1115
- [5] Cabraja M, Klein M, Lehmann T N. *Neurosurgical Focus*[J], 2009, 26(6): E10
- [6] Levine B R, Sporer S, Poggio R A *et al. Biomaterials*[J], 2006, 27(27): 4671
- [7] Zhao L, Mei S, Chu P K *et al. Biomaterials*[J], 2010, 31(19): 5072
- [8] Majumder S, Mishra I, Subudhi U *et al. Applied Physics Letters*[J], 2013, 103(6): 9517
- [9] Tang Z, Xie Y, Yang F *et al. PLoS One*[J], 2013, 8(6): e66 263
- [10] Li Y, Wei S, Cheng X *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(13): 3017
- [11] Hallmann L, Ulmer P. *Applied Surface Science*[J], 2013, 282: 1
- [12] Lazzara R J. *Bone Engineering*[M]. Toronto: Em Squared Incorporated, 2000: 381
- [13] Peng W, Qiao Z, Zhang Q *et al. Journal of Materials Chemistry B*[J], 2013, 1(28): 3506

Construction and Properties of Titanium-based Micro/Nano Multi-level Tantalum Coating

Li Ying¹, Lu Fang², Shi Zhifeng¹, Yu Zunxiong¹, Tan Guoxin³, Li Weiping¹, Wang Shuangying¹, Ning Chengyun¹

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(2. Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China)

(3. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Micro/nano multi-level structure tantalum coating was prepared on medical titanium substrate surface using a plasma spraying technique. The surface morphology, chemical composition and phase composition were analyzed by SEM, EDS and XRD, respectively, and the adhesion between the substrate and the coating was investigated by a tensile method. The surface adsorption amount of protein of the micro/nano multi-level tantalum coating and titanium substrate was compared by BSA. The result show that when the titanium-based tantalum coating is prepared with the spray distance of 110 mm and spray power of 30 kW, it possesses typical multi-level structural features and high Ta phase content, and combines with the substrate by good binding force; the protein adsorption test indicates that titanium-based tantalum coatings have good protein adsorption capacity, whose adsorption amount is higher than that of control samples.

Key words: micro/nano multi-level structure; tantalum coating; plasma spraying; biological activity

Corresponding author: Ning Chengyun, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China, E-mail: imcyning@scut.edu.cn