

聚多巴胺接枝纳米氧化锌复合涂层对 TC4 合金表面修饰的影响

胡 勇^{1,2}, 李申申^{1,2}, 吴 栋^{1,2}, 李英新^{1,2}, 康文江^{1,2}, 张 昊^{1,2}, 张会莹^{1,2}

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 为改善 Ti6Al4V (TC4) 合金作为骨科硬组织植入物长期在人体内服役时发生细菌感染及体液腐蚀后有害离子释放的弊端, 采用溶胶-凝胶法梯度动态升温处理氧化锌 (ZnO) 溶胶, 分别在 TC4 表面成功制备了纳米 ZnO 涂层和 ZnO/PDA (聚多巴胺) 复合涂层。系统分析了 2 种涂层的物相结构、微观形貌、涂层结合力、润湿性以及模拟体液中的耐腐蚀性能。结果表明: TC4 基材上所制备的 ZnO/PDA 复合涂层相较于单一 ZnO 涂层具有更为均匀的纳米 ZnO 颗粒分布, PDA 对金属离子的螯合作用通过 Ti-O-Zn 键促进了基底与 ZnO 间的结合力, 同时 PDA 的引入进一步提升了 ZnO 涂层的润湿性、降低其表面粗糙度、改善了 TC4 合金的耐腐蚀性能。

关键词: TC4 合金; 聚多巴胺; 溶胶凝胶法; 润湿性; 腐蚀性能

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)08-2876-07

Ti6Al4V (TC4) 合金具有优异的生物相容性、良好的机械性能和骨传导性, 被广泛应用于生物医学领域。虽然多孔钛合金的设计解决了该合金弹性模量过大、力学性能与人体骨组织不匹配的问题^[1], 但是 TC4 合金并不满足“理想”植入材料的所有要求^[2], 特别是作为硬组织金属植入物, 使用中应当充分考虑其抗菌性^[3]和耐腐蚀性^[4]。表面改性的涂层设计在优化钛合金的使用性能方面发挥着重要的作用^[5-7]。溶胶-凝胶法因合成温度低、工艺简单、化学成分均匀且高度可控等优点而广泛应用于制备医用活性纳米涂层^[8]。

纳米氧化锌 (ZnO) 作为广谱抗菌剂, 具有安全无毒、优异生物相容且耐腐蚀等诸多优点^[9,10]。Emami-karvani 等^[11]发现纳米 ZnO 颗粒对革兰氏阳性菌 (金黄色葡萄球菌) 和革兰氏阴性菌 (大肠杆菌) 均能有效抑制。然而如何在发挥纳米 ZnO 涂层抗菌性能的同时, 进一步提高其与金属基底间的牢固化学结合并有效解决基底金属因体液腐蚀造成有害离子释放的问题一直是涂层设计的努力方向。与其它提高涂层结合力的措施相比, 采用聚多巴胺 (PDA) 修饰基底表面更有利于在各种材料表面形成黏附性的生物涂层, 其制备方法简单可控且生成

的薄膜持久稳定。PDA 是一种具有优异生物相容性的表面改性通用聚合物 (pHAF)^[12], 能够通过自身多种官能团 (羧基、氨基、邻苯二酚) 的共价作用固定分子并吸收金属离子^[13,14]。Cheng 等^[15]以 PDA 作为簇状 ZnO 纳米粒子的锚定剂, 在含 Zn 生长液中利用氨、酚基团对 Zn²⁺的螯合作用^[16]通过无晶种介入的水热法在 PET 薄膜上制备了具有出色抗菌性的纳米 ZnO 涂层。

为解决金属植入假体易发生细菌感染及体液腐蚀后有害金属离子释放的问题, 本研究工作借助 PDA 的“双面胶”功能, 采用溶胶-凝胶法分别制备纳米 ZnO/TC4 和纳米 ZnO-PDA/TC4 复合涂层。通过对比研究 2 种涂层的物相结构、微观形貌、涂层结合力、润湿性以及模拟体液中的腐蚀性能, 为兼具抗菌和耐腐蚀功能且具有良好结合力的 TC4 表面涂层设计提供借鉴思路。

1 实 验

实验用 TC4 合金板材 (10 mm×10 mm×2 mm) 采购自冠跃金属材料, 经 400#、800#、1200#、1500#、3000#、5000#、7000#砂纸打磨后分别用丙酮、无水乙醇、去离子水超声清洗干净, 吹干待用)。盐酸多巴胺

收稿日期: 2020-08-20

基金项目: 甘肃省科技重大专项 (17ZD2GC011); 兰州理工大学红柳一流学科建设基金; 兰州理工大学大学生创新创业训练计划 (DC2019190)

作者简介: 胡 勇, 男, 1977 年生, 博士, 副教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: luthuyong@outlook.com

(DA-HCl) 和三(羟甲基)氨基甲烷 (Tris-HCl) 分别为制备聚多巴胺 (PDA) 的原料和缓冲液, 氢氧化钠 (1 mol/L, NaOH) 溶液用于调节 pH 值。以醋酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 为原料, 乙醇胺 ($\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2$) 和无水乙醇分别作为稳定剂和溶剂, 制备 ZnO 溶胶。实验中使用的所有化学药品均为商用市售分析纯试剂, 无需进一步纯化。

采用溶胶-凝胶法在 TC4 表面制备纳米 ZnO 涂层。称取 3 份不同质量 (8.2181、4.9309、2.7394 g) 的 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 置于烧杯中, 分别放入约 30 mL 无水乙醇, 恒温 70 °C 搅拌溶解, 静置 10 min 后加入 4.6 mL 的 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, 继续搅拌 10 min 后停止加热, 冷却后用无水乙醇定容至 50 mL, 配制浓度为 0.75、0.45、0.25 mol/L 的 ZnO 溶液, 恒温 70 °C 搅拌 1 h, 形成透明溶胶。静置 48 h 后, 将预处理好的 TC4 合金板材浸入溶胶中, 浸渍 3 次后取出干燥 (梯度升温: 升至 60 °C 保温 1 h, 升至 80 °C 保温 1 h, 随后采用 20 °C 的温度间隔升温各保温 1 h, 当温度升至 140 °C 时保温 2 h, 升温至 200 °C, 保温 16 h 后停止加热)。随后将干燥后的样品移至马弗炉中, 以 5 °C/min 的加热速率升温至 500 °C 并保温 1 h 煅烧, 样品随炉冷却后用去离子水清洗, 氮气干燥。按照上述步骤制备 0.75 mol/L ZnO 溶胶, 采用 150 °C 干燥, 500 °C 煅烧制备纳米 ZnO/TC4 涂层作为对照。

溶胶-凝胶法在 PDA/TC4 表面制备纳米 ZnO 涂层。首先将预处理好的 TC4 合金板材在 25 °C, Tris-HCl 浓度为 10 mmol/L, DA-HCl 浓度为 2 mmol/L, pH=8.5 的溶液中搅拌沉积 24 h, 形成 PDA/TC4 基材, 随后将其浸渍于 ZnO 溶胶中, 梯度升温后煅烧形成纳米 ZnO-PDA/TC4 复合涂层 (具体方法同前述)。

采用热场发射扫描电子显微镜 (SEM, Quanta FEG 450) 观察涂层的表面形貌。X 射线衍射仪 (XRD, D8ADVANCE) 用于分析样品中的物相组成, 靶材为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15418$ nm), 衍射峰范围 5°~80°。傅里叶变换红外光谱 (FTIR, 赛默飞 IS5) 用于测定涂层材料中的官能团, 波长范围 4000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} 。利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo ESCALAB 250XI) 检测涂层表面的化学结构信息 (以 C 1s 在 284.8 eV 为标准进行荷电校准)。

采用激光共聚焦显微镜 (LSM800) 和接触角测量仪 (MINIPAL4) 分别测量涂层粗糙度与接触角, 重复 3 次取平均值。超声振荡法 (功率 360 W, 频率 40 kHz, 时间 30 min) 测试涂层与基底间结合力, 利用精密分析天平 (0.000 01 g) 测量超声振荡前后的质量, 重复

5 次取平均值, 以失重的质量作为涂层结合力强弱的判据。采用电化学工作站 (CHI660E) 在装有 SBF 溶液的三电极石英电池体系中测试试样的耐腐蚀性能, 饱和甘汞电极、铂电极分别作参比电极和辅助电极。采用等离子质谱仪 (ICP, Agilent ICP-MS 7700) 测试腐蚀液中元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 涂层组成及成分

图 1a 为溶胶-凝胶法制备纳米 ZnO 粒子 2θ 范围为 5°~80° 的 XRD 图谱。由图中可以看出, 在 2θ 为 31.8°、34.4°、36.3°、47.5°、56.6°、62.9°、66.4°、68.0°、69.1° 处衍射峰对应的晶面指数依次为 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201), 与 JCPDS 卡 (No.89-1397) 相符^[17], 说明获得了结晶晶粒生长良好的六方纤锌矿 ZnO 结构。使用 Debye Scherrer 公式估算可知 ZnO 颗粒的平均晶粒尺寸小于 80 nm。TC4 合金表面预制 PDA 后, PDA/TC4 和 ZnO-PDA/TC4 样品中基底 TC4 合金的衍射峰强度都有所降低 (如图 1b、1c 所示), 即使试样经过低温冷冻处理 (LW) 也表现出这样的变化趋势, 这主要归因于 TC4 合金表面多巴胺发生氧化以及聚合 PDA 时形成了一定的非晶结构^[15]。引入 PDA 修饰后的 TC4 合金表面 ZnO 涂层的衍射峰强度相较于无 PDA 涂层明显增强 (图 1d), 表明预制 PDA 涂层能够有效促进 ZnO 在 TC4 合金表面的生长。

图 2 为 ZnO-PDA/TC4 和 ZnO/TC4 的红外光谱图。由图 2 看出, ZnO-PDA/TC4 在 3600~3100 cm^{-1} 处有 1 个较弱的大宽峰, 对应由邻苯二酚中酚羟基和结晶水中 O-H 键的伸缩振动引起^[18], 该峰相较于 PDA/TC4 中 O-H 峰发生明显的减弱 (见插入图), 说明 ZnO-PDA/TC4 中的 O-H 键被消耗生成了 Ti-O-Zn 键。1644 和 1047 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应以结晶水存在的 O-H 键和 Zn-OH 键的弯曲振动, 1350~1500 cm^{-1} 对应为苯环结构中的 C-C 键伸缩振动峰, 1519 cm^{-1} 附近为 PDA 酰胺基中的 N-H 键伸缩振动峰。431~424 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 ZnO 中存在的 Zn-O 振动^[19]。对比 ZnO-PDA/TC4 和 ZnO/TC4 的红外光谱可以看出, ZnO-PDA/TC4 涂层在 3200 cm^{-1} 附近存在邻苯二酚中羟基的吸收峰和 1350~1500 cm^{-1} 的苯环特征峰, 说明 PDA 辅助 ZnO 在 TC4 合金表面形成 ZnO-PDA/TC4 复合结构。

为了确定样品中的元素组成及键合状态, 采用 XPS 对样品进一步分析 (图 3)。从 ZnO/TC4 和 ZnO-PDA/TC4 的全谱图 (图 3a) 可以看出, ZnO-PDA/TC4

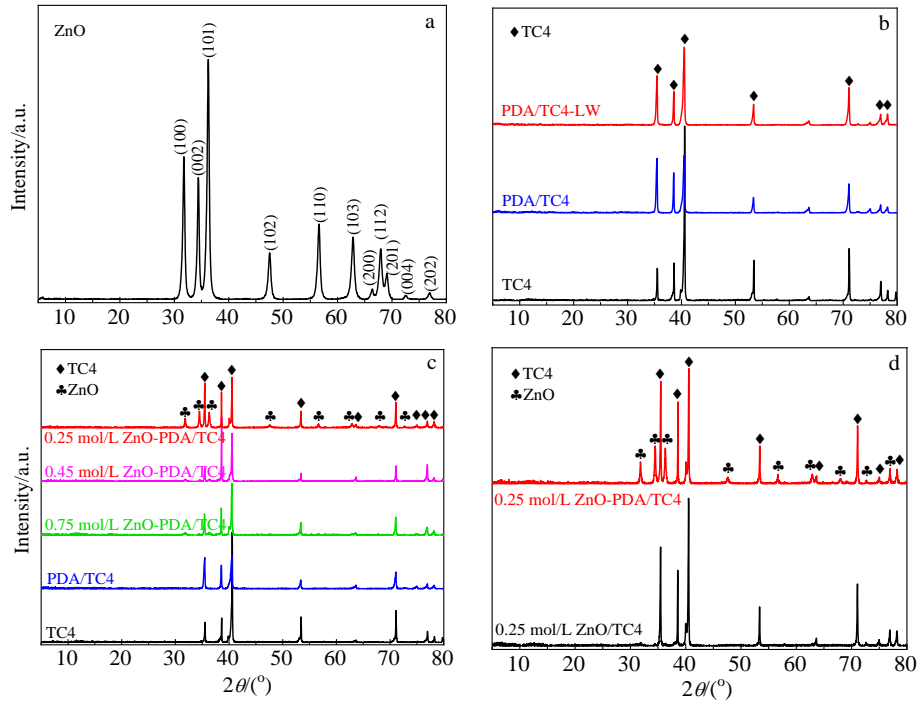


图 1 ZnO, PDA/TC4, ZnO-PDA/TC4 和 0.25 mol/L ZnO-PDA/TC4 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of ZnO (a), PDA/TC4 (b), ZnO-PDA/TC4 (c), and 0.25 mol/L ZnO-PDA/TC4 (d)

涂层中 Ti 2p 峰相对强度出现明显降低, 表明钛合金表面完全被自聚合成的 PDA 薄膜所覆盖。ZnO/TC4 和 ZnO-PDA/TC4 涂层的 XPS 图谱中都出现了 Ti 2p、C 1s、O 1s、Zn 2p 峰, 而在 ZnO-PDA/TC4 的图谱中还出现了结合能为 399.17 eV 的 N 1s 峰(如图 3a 中红框所指放大图所示), 归属于 PDA 中氨基 (-NH₂)。在 Zn 2p 能谱(图 3b)中, 1021.57 和 1044.67 eV 处的峰分别对应 ZnO/TC4 中 Zn2p_{3/2} 和 Zn2p_{1/2} 的结合能, 这表明涂层中 Zn 以氧化态形式存在。与 ZnO/TC4 中 Zn2p 峰相比, ZnO-PDA/TC4 的 Zn2p 电子结合能右移了 0.5 eV 至 Zn 2p_{3/2} 1022.07 eV 和 Zn 2p_{1/2} 1045.17 eV, 这可能是因为 PDA 与 Zn 形成了络合物, 束缚了 Zn 电子转移, 导致电子结合能增大。结合 FTIR 分析可以判断出 PDA 中的酚羟基官能团与 Zn²⁺ 离子通过螯合作用发生了化学键合, 因此氧化态 Zn 元素来自于 ZnO 和 Ti-O-Zn 键。

2.2 涂层微观形貌和结构

TC4 基材(图 4a)表面存在明显的划痕和孔洞。随着 ZnO 的涂覆, 表面划痕和孔洞明显减少, 且 ZnO 溶胶浓度越大, 修复效果越明显(如图 4d、4e、4f 所示)。采取 150 °C 干燥, 500 °C 煅烧制备的 ZnO 涂层(图 4b)出现了大范围的裂纹和孔隙等缺陷, 这主要是受热过程中由于温度梯度造成的表面应力状态分布

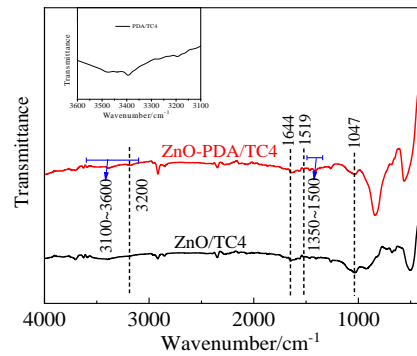


图 2 ZnO-PDA/TC4 和 ZnO/TC4 的 FTIR 图谱

Fig.2 FTIR spectra of ZnO-PDA/TC4 and ZnO/TC4

不均所引起。图 4c 显示出溶胶-凝胶法制备的 ZnO 涂层由大量纳米颗粒堆积而成。为了解决图 4b 中 ZnO/TC4 涂层存在的缺陷问题, 采用梯度温度干燥、煅烧的措施, 分别制备出不同 ZnO 浓度条件下的 ZnO/TC4 涂层, 如图 4d (0.75 mol/L)、4e (0.45 mol/L)、4f (0.25 mol/L) 所示。由图中可以看出, 大范围的裂纹和孔隙缺陷明显减少。作为对比, 通过引入 PDA 对 TC4 合金进行预先处理, 充分发挥 PDA“双

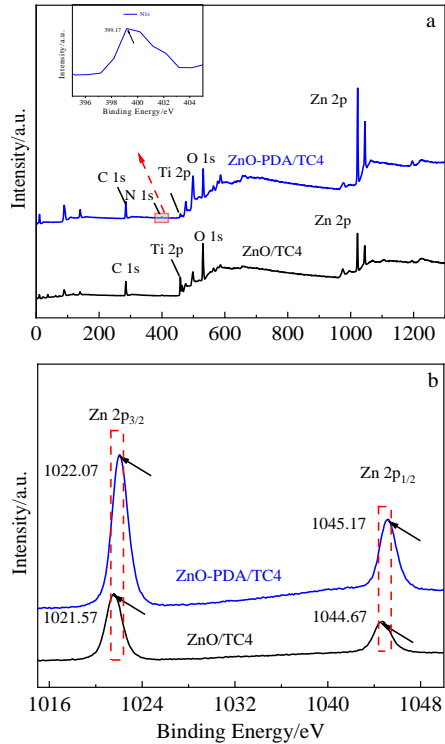


图 3 ZnO/TC4 和 ZnO-PDA/TC4 的 XPS 全谱图和 Zn 2p 的高分辨率 XPS 能谱

Fig.3 XPS survey scan spectra (a) and high resolution XPS spectra of Zn 2p (b) for ZnO/TC4 and ZnO-PDA/TC4

面胶”的功能,随后在生长有 PDA 薄膜的 TC4 表面采用溶胶-凝胶法,经过梯度温度干燥,煅烧制备出 ZnO-PDA/TC4 涂层,其涂层形貌如图 4g(0.75 mol/L)、4h(0.45 mol/L)、4i(0.25 mol/L)所示。相较于 ZnO 涂层在 TC4 合金表面分布不均匀,ZnO 颗粒聚集较大,表面较为粗糙而言,ZnO-PDA/TC4 涂层表面变得光滑平整、且随着 ZnO 溶胶浓度的增加,如图 4g(0.75 mol/L),整体微观形貌的改善效果更加明显。图 4j 为 0.75 mol/L 浓度 ZnO-PDA/TC4 微观形貌的高倍放大照片,由图中可以看出 ZnO 粒子均匀分布,其粒径在 80 nm 以下,该结果与通过 XRD 图谱计算的粒径吻合。由 PDA/TC4 进行低温冷冻处理后的扫描电镜图片(图 4k)中可以看出,基材上分布有 PDA 的球状颗粒聚集,在此基础上制备生成的 ZnO 涂层(图 4l)出现明显的团聚现象,这进一步表明 PDA 能够影响 ZnO 涂层的微观形貌。

2.3 涂层结合力、表面粗糙度及亲水性分析

采用模拟体液(SBF)中浸泡并附加超声震荡的方法测试涂层的结合力。其中模拟体液(1×SBF)参照日本 Kokubo 研究小组^[20]报道的方法配制。各超声

试样震荡前后的平均质量情况如表 1 所示,其中差值为负的数据可能由于超声前样品吸附了空气中的水汽所致。由表 1 中统计数据可见,ZnO/TC4 试样(ZnO 浓度 0.75、0.45、0.25 mol/L)的质量损失依次为 0.16、0.20、0.04 mg,较 ZnO-PDA/TC4 试样(ZnO 浓度 0.75、0.45、0.25 mol/L)质量损失大(质量损失依次为 0.11、-0.10、0.02 mg),数据结果表明 ZnO-PDA 涂层与 TC4 基底之间以及 ZnO 与 PDA 间具有良好的结合力,PDA 的“双面胶”作用有效增强了 ZnO 与基底间的结合力。

图 5 为 TC4 基材、PDA/TC4 涂层、ZnO-PDA/TC4 涂层和 ZnO/TC4 涂层的平均接触角和平均表面粗糙度(R_a)数据图。由图中可以看出,TC4 基材(图 5 中 A)的接触角为 62.83°,PDA/TC4 涂层(图 5 中 B)的接触角为 82.83°。相较于 TC4 基材而言,涂覆 PDA 后表面润湿性有所下降,分析其产生的原因在于,基材经过高倍砂纸湿磨后存在极细微的划痕如图 4a 所示,划痕沟槽增加了与水分子的接触面积,与此同时部分 Ti-OH 基团也会减少接触角,上述叠加效果大于引入 PDA 所带来的亲水性基团的作用。同浓度情况下 ZnO-PDA/TC4 涂层的(图 5 中 C、D、E)粗糙度和接触角较 ZnO/TC4 涂层(图 5 中 F、G、H)都小,且 ZnO 浓度较低时表现得更加显著,0.25 mol/L ZnO 浓度制备涂层的粗糙度和接触角分别从 0.94 μm 、89.36°(图 5 中 H)下降为 0.16 μm 、86.22°(图 5 中 E)。图中覆有 ZnO 涂层的数据显示接触角数据与表面粗糙度成正比关系,但需要注意基底并非光滑表面,粗糙度会导致接触角产生滞后现象^[21]。上述数据分析结果表明,PDA 涂层的介入可以使 ZnO 涂层表面具有更好的亲水效果,且不同浓度的 ZnO-PDA/TC4 涂层较 ZnO/TC4 的润湿性都有所提高,随着 ZnO 浓度的增加,润湿性改善效果越显著,分析其产生的原因在于均匀光滑致密的 ZnO-PDA/TC4 涂层中(图 4g)含有的-OH 和-NH₂ 官能团对于提升 ZnO 涂层的亲水性发挥了至关重要的作用。

2.4 涂层的耐腐蚀性能

图 6a 为开路电势稳定后 TC4、PDA/TC4、ZnO-PDA/TC4 试样在模拟体液(SBF)中的极化曲线。从曲线变化中可以看出,样品的腐蚀电位(E_{corr})从低到高依次为 ZnO-PDA/TC4 < PDA/TC4 < TC4。 E_{corr} 值从 TC4 基材的 -889 mV 正移至 PDA/TC4 的 -816 mV 和 ZnO-PDA/TC4 的 -284 mV。改性后 PDA/TC4 和 ZnO-PDA/TC4 的腐蚀电流密度(i_{corr})值分别为(2.42、0.22 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$),较 TC4 基材(4.61 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)分别降低约 2 倍和 21 倍,由此可以看出,完全覆盖 TC4 基底的 PDA 涂层以及 PDA 辅助 ZnO 生长形成的均匀

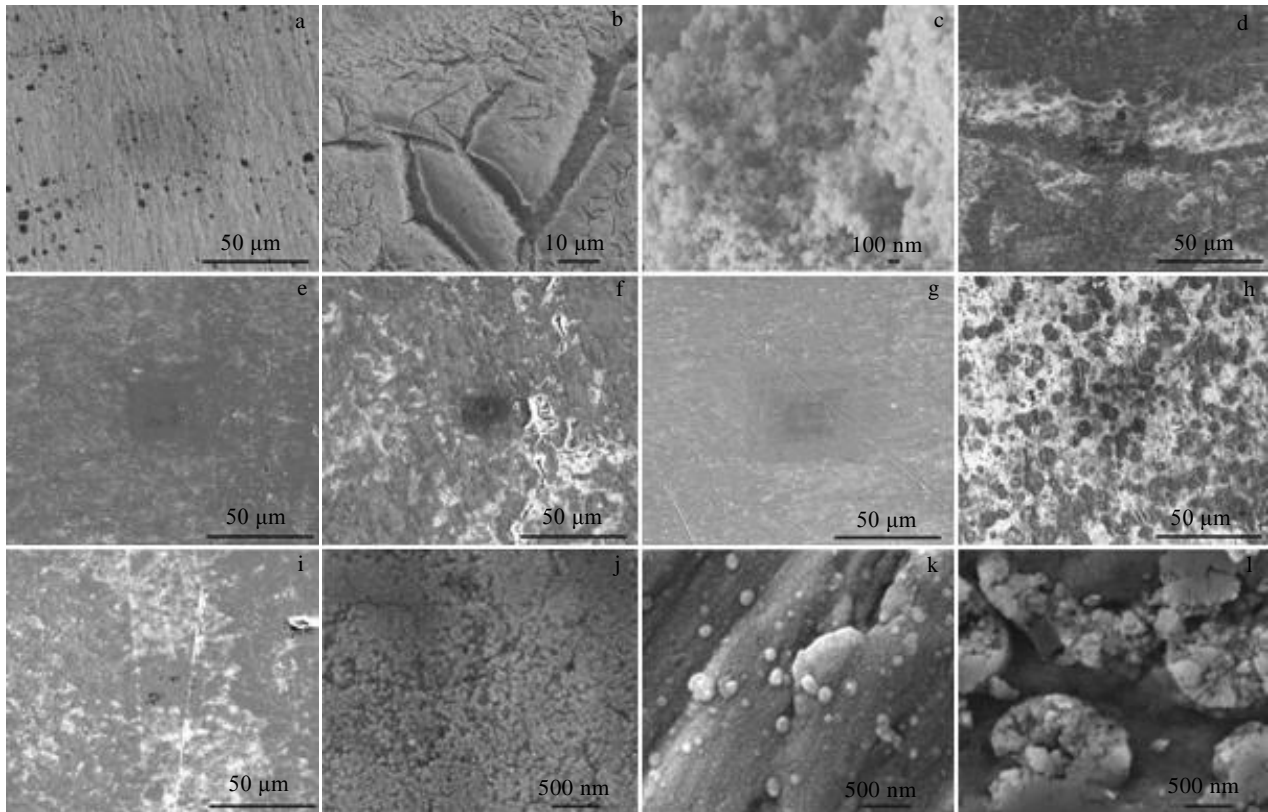


图 4 TC4 和 ZnO/TC4; 梯度温度处理不同浓度的 ZnO/TC4 和 ZnO-PDA/TC4; 冷冻处理 PDA/TC4 和 ZnO-PDA/TC4 的 SEM 照片
Fig.4 SEM images of TC4 (a) and ZnO/TC4 (b, c); different concentration of ZnO/TC4 after gradient temperature treatment: (d) 0.75 mol/L, (e) 0.45 mol/L, (f) 0.25 mol/L; different concentration of ZnO-PDA/TC4 after gradient temperature treatment: (g, j) 0.75 mol/L, (h) 0.45 mol/L, (i) 0.25 mol/L; PDA/TC4 (k) and ZnO-PDA/TC4 (l) after freezing treatment

表 1 超声样品震荡前后的质量统计

Table 1 Quality statistics of samples before and after ultrasonic vibration (mg)

Sample	Ante ultrasound	Post ultrasound	Differential value
0.75 mol/L ZnO/TC4	921.90	921.74	0.16
0.45 mol/L ZnO/TC4	814.44	814.24	0.20
0.25 mol/L ZnO/TC4	821.88	821.84	0.04
0.75 mol/L ZnO-PDA/TC4	787.86	787.75	0.11
0.45 mol/L ZnO-PDA/TC4	1056.70	1056.80	-0.10
0.25 mol/L ZnO-PDA/TC4	830.80	830.78	0.02

ZnO-PDA/TC4 涂层最终隔绝了 SBF 与 TC4 表面的接触, 另一角度说明, 该涂层有效降低了基底有害离子 (Al^{3+}) 在接触体液过程中析出的可能性, TC4 基底的耐腐蚀性得到改善。图 6b 为 ZnO-PDA/TC4 和 ZnO/TC4 的极化曲线, 虽然二者 E_{corr} 几乎一样, 但是前者的 i_{corr} 为 $0.22 \mu A/cm^2$, 远低于后者的 $3.42 \mu A/cm^2$,

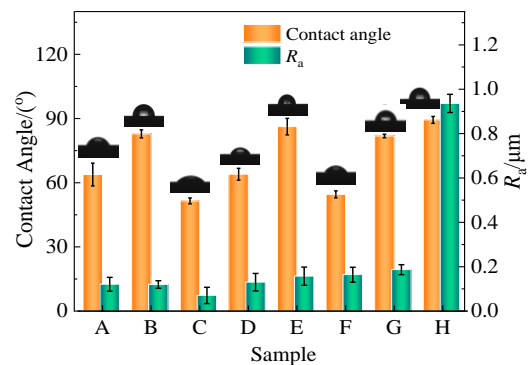


图 5 不同样品的水接触角和粗糙度

Fig.5 Water contact angle and roughness R_a of different samples (A-TC4, B-PDA/TC4, C-0.75 mol/L ZnO-PDA/TC4, D-0.45 mol/L ZnO-PDA/TC4, E-0.25 mol/L ZnO-PDA/TC4, F-0.75 mol/L ZnO/TC4, G-0.45 mol/L ZnO/TC4, H-0.25 mol/L ZnO/TC4)

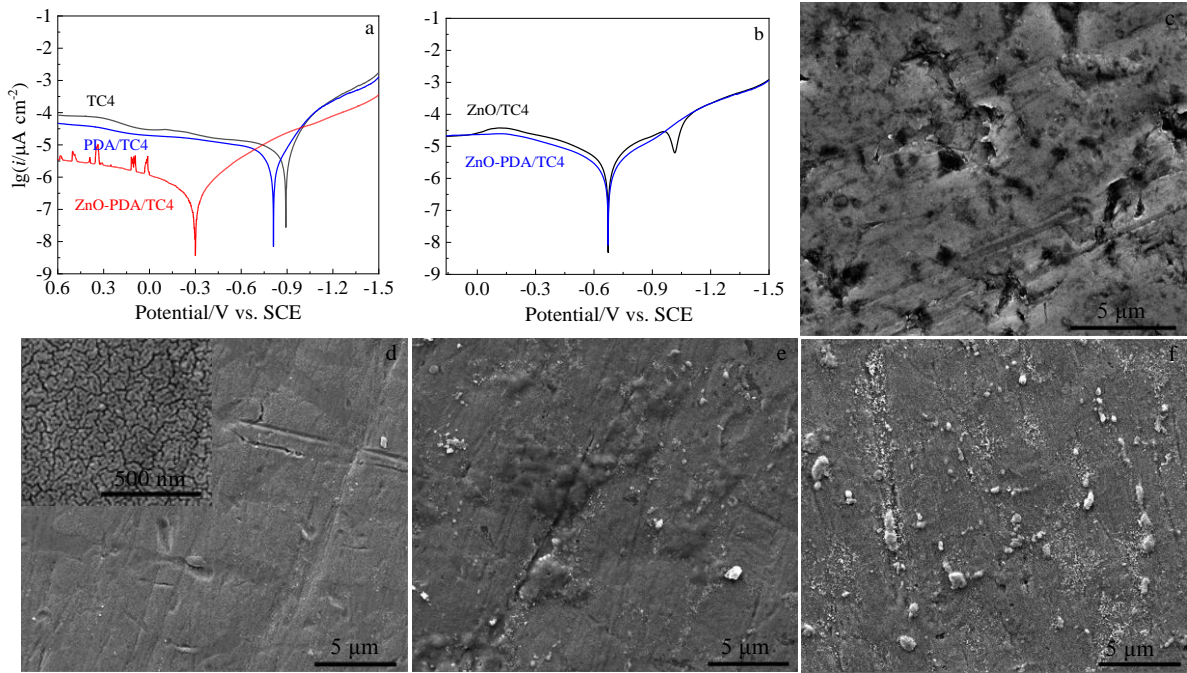


图 6 TC4, PDA/TC4, ZnO/TC4, ZnO-PDA/TC4 样品的极化曲线和腐蚀形貌的 SEM 照片

Fig.6 Polarization curves of samples in SBF solution (a, b); SEM morphologies of TC4 (c), PDA/TC4 (d), ZnO/TC4 (e) and ZnO-PDA/TC4 (f) after corrosion

说明 ZnO-PDA/TC4 涂层具有更好的耐腐蚀性，对基材 TC4 形成良好的保护。通过样品的腐蚀形貌可以看出，TC4（图 6c）表面有明显的腐蚀痕迹，而经过 PDA/TC4（图 6d），ZnO/TC4（图 6e）和 ZnO-PDA/TC4（图 6f）修饰后的基底，其腐蚀痕迹明显减少，涂层的致密性得以保持。表 2 为试样经电化学腐蚀后残留溶液中 Al、Ca、P 元素的含量。由表 2 中数据可知，TC4 样品对应的残留腐蚀液中 Al 元素浓度为 12.780 μg/g，ZnO/TC4 试样对应的残留腐蚀液中 Al 元素浓度为 4.537 μg/g，而 ZnO-PDA/TC4 试样对应的残留腐蚀液中 Al 元素的含量进一步得到控制，腐蚀液中 Al 元素含量仅有 1.512 μg/g。其极化曲线和腐蚀数据的变

化趋势保持一致。与此同时，PDA/TC4 试样和 ZnO-PDA/TC4 试样对应的腐蚀液中 Ca、P 元素含量较原始 SBF 明显减少，说明在这 2 种涂层表面有可能沉积了 CaP 盐。结合其腐蚀形貌可以进一步判断 Ca、P 元素的沉积对 TC4 基底的耐腐蚀性有一定的积极贡献。经过 ZnO-PDA 复合改性的 TC4，其腐蚀残液中 Al 元素含量最低，这说明 ZnO-PDA 复合涂层提高了 TC4 基底的耐蚀性，能有效减少有害 Al³⁺离子的溶出。

3 结论

1) 涂覆有纳米 ZnO 涂层的 TC4 合金存在着 ZnO 颗粒团聚的现象，涂层表面粗糙度相较于 TC4 基材有所下降、润湿性有所增强、耐腐蚀性能得到提高。

2) ZnO 涂层性能受 Zn²⁺离子浓度影响，浓度越大，对润湿性和耐腐蚀性能的改善效果越显著。

3) PDA 修饰 TC4 后形成的 ZnO-PDA/TC4 复合涂层，显著增强了 ZnO 与基底间的结合力，同时涂层表面的润湿性进一步得到提升，改性后 TC4 基底的腐蚀电流密度从 4.61 μA/cm² (TC4) 降低到 0.22 μA/cm² (ZnO-PDA/TC4)，腐蚀残液中 Al³⁺离子含量从 12.780 μg/g 降低到 1.512 μg/g，TC4 基底耐腐蚀性能明显得到改善。

表 2 腐蚀残留液中 Al、Ca、P 元素含量

Table 2 Element content of Al, Ca and P in corrosive residual solution (μg/g)

Sample	Al	Ca	P
SBF	-	35.250	0.098
TC4	12.780	0.400	0.052
PDA/TC4	9.787	11.300	0.046
ZnO/TC4	4.537	35.240	0.129
ZnO-PDA/TC4	1.512	17.020	0.054

参考文献 References

- [1] Ren Xinming(任鑫明), Ma Beiyue(马北越), Zhang Bowen(张博文) *et al.* *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2018, 46(1): 61
- [2] Zhang Erlin(张二林), Wang Xiaoyan(王晓燕), Han Yong(憨勇). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(12): 1555
- [3] Zhu Liyu(朱立宇), Li Chao(李超), Wen Gang(文刚) *et al.* *Progress in Modern Biomedicine*(现代生物医学进展)[J], 2019, 19(8): 1591
- [4] Janković A, Eraković S, Mitrić M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 624: 148
- [5] Huang Dong(黄栋), Yang Shaoli(杨绍利), Ma Lan(马兰) *et al.* *Sichuan Metallurgy*(四川冶金)[J], 2018, 40(1): 31
- [6] Chouirfa H, Bouloussa H, Migonney V *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2019, 83: 37
- [7] Zhang Huaifa(张怀法), Zhao Chaoyong(赵朝勇), Zhu Xiangdong(朱向东) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(8): 1488
- [8] Ben-Nissan B, Choi A H. *Nanomedicine*[J], 2006, 1(3): 311
- [9] Liu Zhen(刘振), Zhang Teng(张腾), Shang Jian(尚剑). *Chinese Journal of Experimental Surgery*(中华实验外科杂志)[J], 2018, 35(7): 1383
- [10] Padmavathy N, Vijayaraghavan R. *Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2008, 9(3): 035 004
- [11] Emami-Karvani Z, Chehrazi P. *African Journal of Microbiology Research*[J], 2011, 5(12): 1368
- [12] Ryu J, Ku S H, Lee H *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2010, 20(13): 2132
- [13] Jia L, Han F, Wang H *et al.* *Journal of Orthopaedic Translation*[J], 2019, 17: 82
- [14] Barclay T G, Hegab H M, Clarke S R *et al.* *Advanced Materials Interfaces*[J], 2017, 4(19): 160 1192
- [15] Cheng D, He M, Li W *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 467: 534
- [16] Xu Youyi(徐又一), Jiang Jinhong(蒋金泓), Zhu Liping(朱利平) *et al.* *Membrane Science and Technology*(膜科学与技术)[J], 2011, 31(3): 32
- [17] Uum Y R, Han B S, Lee H M *et al.* *Physica Status Solidi (c)*[J], 2007, 4(12): 4408
- [18] Yu F, Chen S, Chen Y *et al.* *Journal of Molecular Structure*[J], 2010, 982(1-3): 152
- [19] Wu Zhifu(武志富), Li Sujuan(李素娟). *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*(光谱实验室)[J], 2012, 29(4): 2172
- [20] Kokubo T, Takadama H. *Biomaterials*[J], 2006, 27(15): 2907
- [21] Wang Xiaodong(王晓东), Peng Xiaofeng(彭晓峰), Min Jingchun(闵敬春) *et al.* *Journal of Engineering Thermophysics*(工程热物理学报)[J], 2002, 23(1): 67

Effect of Polydopamine Grafted Nano-ZnO Composite Coating on Surface Modification of TC4 Alloy

Hu Yong^{1,2}, Li Shenshen^{1,2}, Wu Dong^{1,2}, Li Yingxin^{1,2}, Kang Wenjiang^{1,2}, Zhang Hao^{1,2}, Zhang Huiying^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: In order to solve the problem that Ti6Al4V (TC4) alloy is prone to bacterial infection and release of harmful ions as an orthopedic hard tissue implant during long-term service in the human body, a sol-gel method was used to prepare nano-zinc oxide (ZnO) sol with gradient dynamic heating treatment, and then the nano-ZnO coating and ZnO/PDA (polydopamine) composite coating were successfully formed on the surface of TC4. The phase structure, micro morphology, coating adhesion, wettability and corrosion performance in simulated body fluids of the two coatings were systematically analyzed. The result shows that the ZnO/PDA composite coating prepared on the TC4 substrate has a more uniform distribution of nano-ZnO particles than the single ZnO coating. The chelating effect of PDA on metal ions promotes the bonding force between the substrate and ZnO through the Ti-O-Zn bond. Simultaneously, the introduction of PDA further improves the wettability of the ZnO coating, reduces its surface roughness, and improves the corrosion resistance of TC4.

Key words: TC4; polydopamine; sol-gel method; wettability; corrosion resistance

Corresponding author: Hu Yong, Ph. D., Associate Professor, School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: luthuyong@outlook.com