

## 医用 AZ31 镁合金表面复合膜层的制备及其性能表征

李姝,董寅生,盛晓波,郭超,储成林

(东南大学,南京 211189)

**[摘要]** 为改善医用 AZ31 镁合金的抗蚀性能,综合应用阳极氧化及化学转化工艺在其表面制备了复合膜层。通过扫描电镜观察了膜层形貌,X 射线衍射分析了膜层成分,并利用电化学测试手段对膜层性能进行了表征。结果表明,阳极氧化工艺制备的膜层粗糙不平,主要组成为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;经化学转化后,所得复合膜较为致密、平整,膜层中主要含元素 N,O,P。动电位极化曲线分析表明,复合膜对 AZ31 镁合金具有显著的保护作用。EIS 阻抗图谱拟合电路反映出制备的复合膜层具有 4 层结构,从侧面证明了阳极氧化膜与化学转化膜之间的化学结合作用。

**[关键词]** 医用镁合金;AZ31 镁合金;复合膜层;阳极氧化;化学转化

**[中图分类号]** TG174.451

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)01-0041-04

## Preparation and Characterization of a Composite Coating on AZ31 for Biomedical Application

LI Shu, DONG Yin-sheng, SHENG Xiao-bo, GUO Chao, CHU Cheng-lin

(Southeast University, Nanjing 211189, China)

**[Abstract]** In order to improve corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy for biomedical application, a composite coating was prepared on AZ31 with the combination of applications of anodic oxidation and chemical conversion technology. The morphology of the coating was observed by SEM and its phases was analyzed by XRD while its property was characterized by electrochemical testing instrument. It is showed that the first coating prepared by anodic oxidation is rough and uneven observed, composed mainly by  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; After chemical conversion, the final composite coating is dense and even, showing proper contents of N, O, P. The potentiodynamic polarization curve demonstrates that the composite coating reduced corrosive rate of AZ31 magnesium alloy evidently. And the simulated circuit of the electrochemical impedance spectroscopy reveals the four-layer structure of the prepared composite coating, proving indirectly the chemical bonding between the anodic oxidized coating and the chemical conversion coating.

**[Key words]** Biomedical AZ31; Composite coating; Anodic oxidation; Chemical conversion

自 20 世纪初以来,各国科学家相继开始对镁及镁合金的医疗应用进行研究,发现镁及镁合金在体内降解时不会造成生物体离子中毒等现象,具有良好的生物相容性。近年来,医用镁合金的研究逐渐集中到 Mg-Al-Zn<sup>[1-2]</sup> 和 Mg-Mn-Zn<sup>[3]</sup> 系列,以及一些含稀土的镁合金<sup>[4]</sup>。Witte F 等<sup>[1-2]</sup> 研究发现,AZ 系镁合金植入动物体内后,早期反应安全,并具有一定的诱导新骨生成的作用,因此有着良好的医用前景。然而,镁及镁合金由于电位低且表面没有致密保护,易发生腐蚀,尤其在含  $\text{Cl}^-$  的环境下(如体液、血液中)腐蚀更为严重。这种快速的腐蚀,不仅会使镁合金植入物的力学

性能很快降低,可能导致其在服役期间早期失效;同时,腐蚀后会伴随气体释放以及溶液的碱化,对人体也可能带来较大的危害<sup>[5]</sup>。因此,作为医疗应用的镁合金材料,必须有效地提高其抗蚀性能,避免植入初期的快速腐蚀反应。

采用表面改性的方法改变材料的表面状态,可提高镁合金的抗蚀性能。基于医用目的,镁合金表面保护膜除必须与基体具有良好的结合性能外,还必须无毒无害,具有良好的生物相容性,现有应用于医用材料的表面处理工艺都或多或少受到一定的限制,医用镁合金的表面处理方法目前仍处于起步阶段<sup>[6-8]</sup>,通常

**[收稿日期]** 2009-10-23

**[基金项目]** 2008 年度江苏省高校科研成果产业化推进项目(JH-003)

**[作者简介]** 李姝(1985-),女,江苏南通人,在读硕士,主攻医用镁合金的表面改性。

可以借鉴工业上的环保型镁合金表面改性工艺<sup>[9-11]</sup>。本文研究了一种基于阳极氧化法及化学转化法的复合制膜工艺,并探讨了这一工艺的可行性。

## 1 实验

### 1.1 膜层的制备

实验采用  $\phi 20$  mm 的 AZ31 镁合金棒材,垂直于轧制方向取 3 mm 厚的圆片。试样经水砂纸带水磨平并抛光后,使用 40 g/L NaOH 溶液超声波去油,最后用无水乙醇清洗,凉干待用。

保护膜的准备分 2 步进行:

1) 阳极氧化。阳极工作面积为  $1\text{ cm}^2$ ,阴极为不锈钢片。电解液为 35 g/L  $\text{NaNO}_2$  溶液,采用直流稳压电源(1W10J20,上海力友电气有限公司)供电,工作电压 4 V,氧化时间 25 min。阳极氧化过程中,电解液保持在  $0\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2) 制备化学转化膜。所用的化学转化液为 50 g/L

$\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液,用氨水将溶液 pH 值调节为 5~6。转化处理温度控制在  $(70.0 \pm 1.0)\text{ }^\circ\text{C}$ ,处理时间为 60 min。

### 1.2 测试方法

采用荷兰 FEI SIRION 场发射扫描电镜观察膜层的组织形貌,并使用 GENESIS60S 能谱仪分析样品的表面成分。阳极氧化膜的相分析在日本理学电机 RADII A 型 X 射线衍射仪上进行。

应用 PARSTAT 2273 型电化学工作站测试膜层的电化学阻抗谱(EIS)和电化学极化曲线。试验采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为不锈钢电极,工作电极为所测试样(暴露面积为  $1\text{ cm}^2$ )。腐蚀介质采用模拟体液(SBF)<sup>[12-13]</sup>,pH 值约为 7.4,其具体组成见表 1。试样在 SBF 中浸泡 30 min,获得稳定的开路电位后再进行测试。动电位极化曲线的电位扫描速率为  $1.0\text{ mV/s}$ ;EIS 的测试频率范围为  $100\text{ kHz} \sim 0.01\text{ Hz}$ ,正弦波交流激励信号幅值为  $5\text{ mV/s}$ 。实验所得的交流阻抗数据通过 ZSimpWin 软件进行拟合分析。

表 1 模拟体液的离子浓度

Tab.1 Ion concentration of SBF

离子	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$
$C/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	142.00	5.00	1.50	2.50	1.00	4.20	0.50	147.62

## 2 结果与分析

### 2.1 膜层表面形貌及成分分析

样品经阳极氧化处理后的表面形貌(SEM)见图 1。由图 1 可见,阳极氧化膜表面粗糙,具有明显的孔隙、裂缝。对比 AZ31 原始组织(图 2)可发现,阳极氧化膜表面孔隙、裂缝的尺寸和形态与原始晶粒相似。XRD 分析结果(图 3)显示,阳极氧化膜主要由  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成。

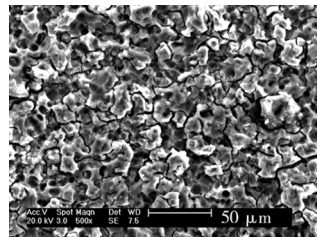


图 1 AZ31 阳极氧化后  
Fig.1 SEM morphology  
of anodized AZ31

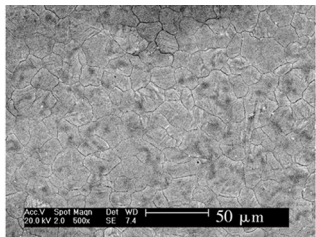


图 2 AZ31 显微组织  
Fig.2 Microstructure  
of bare AZ31

宏观上,阳极氧化的电化学过程如下:

阴极在电解液通电后,放出氢气,即  $\text{H}_2\text{O} + \text{e} = 1/2\text{H}_2 \uparrow + \text{OH}^-$ 。

阳极氧化时,金属镁溶解为镁离子,一部分镁离子

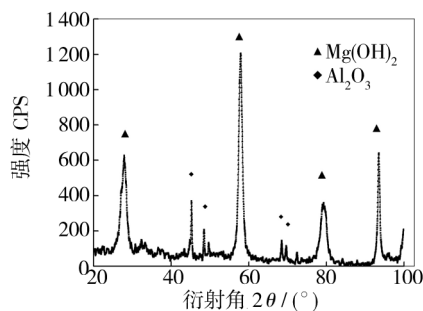


图 3 阳极氧化膜 XRD 分析

Fig.3 XRD Spectrum of the anodized coating

与  $\text{OH}^-$  结合,生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;类似地,金属铝经溶解生成  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,而后脱水形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。因而,阳极氧化膜的生成由 2 个步骤构成,先是 Mg,Al 的溶解,再是阳极氧化膜  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的生成,后者的速度取决于前者。由于第 2 步反应速率的限制,溶解得到的金属离子只能部分参与成膜,因而最终造成 AZ31 基体的损失。

本文阳极氧化液中的  $\text{NaNO}_2$  在金属电化学过程中是一种缓蚀剂<sup>[14]</sup>,在介质中, $\text{NO}_2^-$  对金属有钝化作用,可在其表面生成致密且附着力强的氧化膜,从而增加阳极极化使腐蚀电位正移,但这种氧化膜的厚度有限,仅约为 5~10 nm。在阳极氧化时, $\text{NO}_2^-$  同样会对镁合金表面起到相应的保护作用。考虑到晶界等缺陷

处原子排列不整齐,原位生长的氧化膜致密性比晶界内差,即晶界处电位较低,因此晶界最先作为阳极参与阳极氧化反应。当晶界开始溶解后,氧化膜逐渐被破坏,晶界内的原子也开始溶解。若整个晶粒溶解剥落,则阳极氧化膜表面呈现凹槽的形貌;若晶界腐蚀较深而晶粒未整体溶解,则形貌上表现为较深的沟槽。以上就是阳极氧化膜表面存在沟壑的原因。

经过第 2 步化学转化处理后,复合膜表面形貌发生了明显的变化,由原本的凹凸不平变得平整致密,见图 4。EDX 测得的复合膜表面元素含量见表 2,除了 AZ31 合金所含的 Mg,Al,Zn 元素外,膜层中还含有一定的 O,N,P 元素。

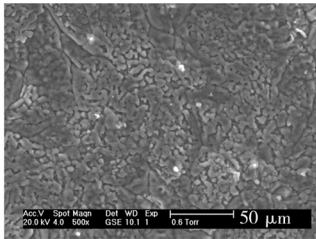


图 4 表面复合膜的形貌

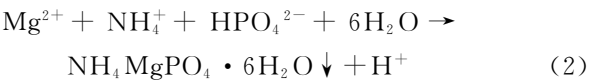
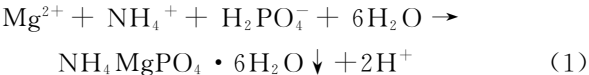
Fig. 4 Morphology of the composite coating

表 2 复合膜中的元素含量

Tab.2 Element composition of the composite coating

元素	N	O	Zn	Mg	Al	P
质量分数/%	13.84	52.22	1.32	17.91	1.01	13.70

转化处理过程中,使用氨水调节  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液的 pH 值,两者混合时会产生化学反应<sup>[15]</sup>,当 pH 值为 5~6 时,转化液中存在  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 。由于转化液  $\text{pH}<7$ ,溶液中含有游离态的  $\text{H}^+$ ,能够首先将阳极氧化膜中的镁、铝以阳离子形式解离出来;而后,阳离子与溶液中的各种阴离子作用,发生化学反应,在合金表面沉积成膜。其中,成膜效果显著的离子反应主要有:



$\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  被认为是无机骨粘结剂——磷酸镁骨水泥 MPC<sup>[16]</sup>最主要的反应产物,在水化过程中起到凝结硬化作用,具有较好的生物相容性。以上的离子反应说明,化学转化液与阳极氧化膜层直接反应获得转化膜,两层膜之间不仅具有机械嵌合作用,更具有化学键合作用,因此结合力很强。

2.2 动电位极化曲线分析

图 5 对比了经复合膜处理的 AZ31 试样和抛光后

未进行任何处理的 AZ31 合金在模拟体液中的动电位极化曲线,通过阴极、阳极两条塔菲尔直线外延法获得自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  及自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$ ,并且使用 Stern-Geary 极化电阻方程(式 3)计算极化电阻  $R_p$ 。

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)J_{\text{corr}}} \quad (3)$$

其中,  $b_a$  为阳极 Tafel 斜率,  $b_c$  为阴极 Tafel 斜率。

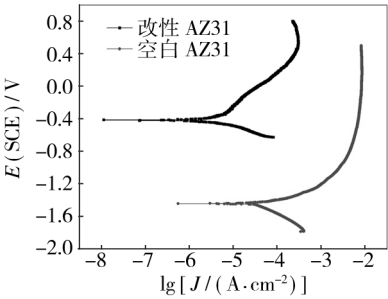


图 5 动电位极化曲线

Fig. 5 The potentiodynamic polarization curve

经过复合膜处理后,AZ31 试样的自腐蚀电位由  $-1.445\text{ V}$  提高到  $-0.414\text{ V}$ ,自腐蚀电流密度由  $38.2\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$  降至  $1.39\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,极化电阻  $R_p$  由  $1.01 \times 10^3\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$  增至  $1.12 \times 10^4\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。对 AZ31 生物医用的目的而言,这意味着表面覆膜后,AZ31 植入初期的腐蚀速率可降低为原来的 1/10。

2.3 电化学阻抗分析

图 6 为 AZ31 复合膜在模拟体液中测得的 Nyquist 图谱,拟合电路见图 7。各个电路参数分别代表溶液电阻  $R_s$ ,最外层化学转化膜表面/介质界面的常相位角元件  $Q_1$ ,最外层化学转化膜的离子电阻  $R_{p1}$ ,中间复合膜层/介质界面的常相位角元件  $Q_2$ ,中间复合膜层的离子电阻  $R_{p2}$ ,内层阳极氧化膜/介质界面的常相位角元件  $Q_3$ ,内层阳极氧化膜的离子电阻  $R_{p3}$ ,最内层阳极氧化膜/金属基体界面的双电层电容  $C_d$ ,传递电阻  $R_t$ 。其中,常相位角元件 CPE 元件用来表示一种频率弥散或电容弥散的现象,通常认为这是由界面活性不同、成分组织不均匀、表面粗糙、表面电流分布

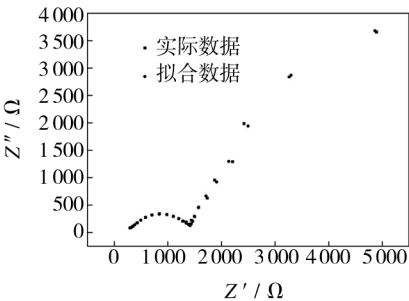


图 6 AZ31 复合膜层 EIS 谱

Fig. 6 EIS spectrum of the composite coating on AZ31

不均匀等原因引起的,当弥散指数为 1 时,即相当于普通的电容元件。

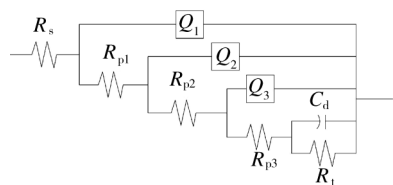


图 7 EIS 拟合电路

Fig. 7 Simulated circuit of EIS data

根据模拟电路的分析,本文制备的 AZ31 表面复合膜层具有 4 层结构,从内到外依次为较薄的致密阳极氧化膜、多孔阳极氧化膜、中间过渡膜层以及外部化学转化膜,其中,较薄的致密氧化膜和多孔氧化膜组成阳极氧化膜。这也证明了化学转化膜与阳极氧化膜之间存在化学结合。

### 3 结 论

1) AZ91 合金表面的阳极氧化膜表面粗糙,经化学转化处理后变得致密、光滑,电化学阻抗图谱模拟的等效电路表明,AZ31 表面复合膜具有 4 层结构。

2) 复合膜使 AZ31 的自腐蚀电位由  $-1.445\text{ V}$  提高到  $-0.414\text{ V}$ ,相应的自腐蚀电流密度降低了 1 个数量级,表明复合膜对基体 AZ31 镁合金具有显著的保护作用。

3) 阳极氧化-化学转化制备复合膜结合了 2 种表面处理工艺各自的优势,有望发展为综合性能更佳表面处理层。

### [参 考 文 献]

[1] Witte F, Ulrich H, Rudert M, et al. Biodegradable magnesium scaffolds: Part I : appropriate inflammatory response[J]. Journal of Biomedical Materials Part A, 2007, 81A(3): 748—756.

[2] Witte F, Ulrich H, Rudert M, et al. Biodegradable magnesium scaffolds: Part II : peri-implant bone remodeling[J]. Journal of Biomedical Materials Part A, 2007, 81A(3): 757—765.

[3] Xu L P, Yu G N, Zhang E L, et al. In vivo corrosion behavior of Mg-Mn-Zn alloy for bone implant application[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2007, 83A(3): 703—711.

[4] Witte F, Käse V, Haferkamp H, et al. In vivo corrosion of four magnesium alloys and associated bone response[J]. Biomaterials, 2005, 26(17): 3 557—3 563.

[5] Song G L. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys[J]. Corrosion Science, 2007, (49): 1 696—1 701.

[6] 许鑫华,程静,张春怀,等. 医用镁合金的生物腐蚀及高分子涂层处理[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(7): 1 125—1 128.

[7] 黄晶晶,任伊宾,张炳春,等. 可降解镁植入材料表面涂层的制备及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(9): 1 465—1 469.

[8] Wen C, Guan S, Peng L, et al. Characterization, degradation behavior of AZ31 alloy surface modified by bone-like hydroxyapatite for implant applications[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(13,14): 6 433—6 438.

[9] 梁春林,刘宜汉,韩变华,等. 镁合金表面处理研究现状及发展趋势[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 57—60.

[10] 邓妹皓,易丹青,毛俊华,等. 镁及镁合金环保型阳极氧化工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(1): 15—19.

[11] 赵明,何广平,孙德辉. AZ91D 多元转化膜结构及耐蚀性能的研究[J]. 表面技术, 2009, 38(2): 28—30.

[12] Kokubo T, Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? [J]. Biomaterials, 2006, 27(15): 2 907—2 915.

[13] Bohner M, Lemaitre J. Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution? [J]. Biomaterials, 2009, 30(12): 2 175—2 179.

[14] 李金桂,郑家荣. 表面工程技术和缓蚀剂[M]. 第 1 版. 北京:中国石化出版社,2007.

[15] 汤琪,罗固源. 磷酸铵镁技术的应用研究[J]. 水处理技术, 2007, 33(3): 1—5.

[16] 刘子胜,刘昌盛. 无机骨粘固剂——磷酸镁骨水泥的研究进展[J]. 材料导报, 2000, 14(5): 29—32.