

镁合金材料的表面工程技术

PLLA 封孔工艺对微弧氧化镁合金丝材性能的影响

韩林原, 陈尧, 李旋, 储成林, 林萍华

(东南大学, 南京 211189)

摘要: **目的** 提高微弧氧化镁合金丝材的强度和耐腐蚀性能。**方法** 通过硅烷偶联及聚乳酸封孔处理对微弧氧化 AZ31B 镁合金丝材进行表面改性, 采用扫描电子显微镜 (SEM)、电子能谱仪 (EDS) 以及模拟胃液 (SGF) 浸泡实验、拉伸实验等设备和方法, 研究了硅烷偶联工艺、聚乳酸封孔工艺对丝材综合性能的影响。**结果** 微弧氧化镁合金丝材的耐腐蚀性能随偶联处理时间的延长先升高后降低, 当处理时间为 90 min 时, 丝材的耐腐蚀性能最佳。随封孔聚乳酸浓度的升高, 丝材的耐腐蚀性能先升高后降低, 强度增大; 随提拉速度的增大, 其耐腐蚀性能和强度均逐渐提高; 随浸渍提拉次数的增多, 丝材的耐腐蚀性能和强度逐渐降低。当聚乳酸质量浓度为 0.14 g/mL、提拉速度为 0.9 cm/s、浸渍提拉次数为 1 次时, 硅烷偶联处理过的丝材的综合性能最佳。**结论** 微弧氧化镁合金丝材的性能可以通过聚乳酸封孔处理改善, 改善效果与聚乳酸浓度、提拉速度和浸渍提拉次数有关。微弧氧化镁合金丝材表面硅烷偶联处理能有效提高聚乳酸封孔效果。

关键词: 镁合金丝材; 微弧氧化; 硅烷偶联; 聚乳酸封孔; 浸泡腐蚀; 降解性能

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)03-0001-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.03.001

Effects of PLLA Sealing Technology on Performance of Micro-arc Oxidized Magnesium Alloys

HAN Lin-yuan, CHEN Yao, LI Xuan, CHU Cheng-lin, LIN Ping-hua

(Southeast University, Nanjing 211189, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the strength and corrosion resistance of micro-arc oxidized biomedical magnesium alloys. Silane coupling treatment and poly-L-lactic acid (PLLA) sealing treatment were used to modify the surfaces of micro-arc oxidized (MAO) AZ31B magnesium alloy wires. Effects of silane coupling and PLLA sealing treatment on overall performance and degradation behaviors of MAO-wires were investigated by using scanning electronic microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), tensile tests and in vitro immersion tests with simulated gastric fluid (SGF). Silane coupling treatment to MAO-wires might improve the PLLA sealing effects. The corrosion resistance of the treated wires increased first and then decreased as the coupling time increased. The treated wires showed best corrosion resistance when the treatment lasted for 90 min. Corrosion resistance of the treated wires increased firstly and then decreased, and the strength increased as the PLLA concentration increased. Both the corrosion resistance and strength increased gradually as the pulling speed increased. Both the corrosion

收稿日期: 2016-11-27; 修订日期: 2016-12-21

Received: 2016-11-27; Revised: 2016-12-21

基金项目: 国家自然科学基金 (31570961); 国家自然科学基金重点项目 (51631003); 江苏省先进金属材料重点实验室项目 (BM2007204)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 31570961), the State Key Program of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51631003), Jiangsu Key Laboratory for Advanced Metallic Materials (BM2007204)

作者简介: 韩林原 (1992—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为生物医用金属材料。

Biography: HAN Lin-yuan (1992—), Male, Doctor, Research focus: bio-medical metallic materials.

通讯作者: 储成林 (1972—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为生物医用金属材料。

Corresponding author: CHU Cheng-lin (1972—), Male, Doctor, Professor, Research focus: bio-medical metallic materials.

resistance and strength decreased gradually as the dipping times increased. The PLLA sealing treatment had no effects on the elongation of the treated wires. The treated wires showed the best overall performance when the PLLA concentration was 0.14 g/mL, the pulling speed was 0.9 cm/s, the dipping time was only one time. Corrosion resistance of the micro-arc oxidized (MAO) AZ31B magnesium alloy can be improved by poly-L-lactic acid (PLLA) sealing treatment effectively, and the effects relate to the concentration of PLLA, pulling speed and dipping times. The PLLA sealing effects can be improved by silane coupling treatment to MAO-wires.

KEY WORDS: magnesium alloy wires; micro-arc oxidation; silane coupling; PLLA sealing; in vitro immersion test; degradation property

控制镁及其合金在体内的腐蚀速率是开发可降解生物医用镁合金的关键,而提高镁合金的耐腐蚀性通常有以下两种方法^[1]:一是可以对基体进行合金化;另一种是对其进行适当的表面处理。微弧氧化(MAO)是一种高电压下等离子辅助的阳极氧化过程,被广泛地应用于镁合金的表面处理^[2]。微弧氧化陶瓷层的多孔外表层能显著提高粘合剂与基体界面的机械咬合力、结合面积,并改善界面上的应力分布,进而得到更高的结合强度^[3-4]。然而,镁合金微弧氧化陶瓷层表面高的孔密度增加了有效表面积,使腐蚀介质更倾向于吸附在这些孔洞上。这使腐蚀介质更易渗入陶瓷层的内部甚至是基体,通过改变局部的pH来恶化陶瓷层的耐腐蚀性。

封孔处理是指采用喷涂或涂覆等方法将封孔剂填充到孔洞中,强化内部结构,同时也能使表面变光滑,多余的封孔剂变成了表面的涂层。Duan等人^[5]通过多重浸渍的方法研究了一种有机封孔剂对微弧氧化陶瓷层的封孔效果,结果表明有机封孔剂渗透到了陶瓷层外表层的大多数孔洞和微裂纹中,阻止了腐蚀介质的渗入,提高了陶瓷层的耐腐蚀性。Lu等人^[6]和Guo等人^[7]研究了在含有NaOH和Na₂SiO₃的碱性电解液中,利用聚左旋乳酸(PLLA)对WE42镁合金表面微弧氧化陶瓷层进行封孔处理,结果表明,PLLA有效地封堵住了微孔和微裂纹,阻止了腐蚀介质通过微裂纹和微孔渗透进入基体内部,提高了微弧氧化陶瓷层的耐腐蚀性。但是聚乳酸很难与微弧氧化陶瓷层通过化学键和的方式形成良好的结合。由此可见,选择合适的封孔方法改善聚乳酸和微弧氧化陶瓷层之间的结合情况,是进一步提高医用镁合金耐腐蚀性能的关键。

偶联剂是一种用于改善有机材料与无机材料或不同有机材料之间亲和性的有机化合物,能够在两种材料之间形成界面层,传递并分散应力,增强二者之间的结合强度^[8-9]。同时,还能增强两相之间的结合紧密程度,防止其他杂质向界面渗透。硅烷偶联剂是一种广泛应用的材料表面改性剂^[10-11]。本文研究了硅烷偶联处理时间对微弧氧化医用镁合金丝材耐腐

蚀性能的影响,并对聚乳酸封孔工艺(聚乳酸浓度、提拉速度、浸渍提拉次数)进行了优化。

1 试验

1.1 偶联处理

所用镁合金AZ31B的化学成分(以质量分数计)为:Si≤0.1%,Fe≤0.005%,Cu≤0.05%,Mn 0.2%~1.0%,Al 2.5%~3.5%,Zn 0.6%~1.4%,Ni≤0.005,Mg余量。选用经冷拉拔处理后规格为φ0.3 mm的AZ31B医用镁合金丝作为基材。镁合金丝材的前处理流程为:在自制清洗剂中超声清洗10 min→依次浸于丙酮、去离子水和无水乙醇中超声波清洗5 min→冷风吹干→微弧氧化处理→去离子水清洗→风干备用。

选用KH-570偶联剂对经过微弧氧化处理的AZ31B镁合金丝进行硅烷偶联处理,主要研究偶联处理时间对聚乳酸封孔膜层的表面状态和镁合金丝耐腐蚀性能的影响。将无水乙醇与去离子水按体积比9:1进行混合,置于磁力搅拌器中搅拌均匀,滴加36%(质量分数)的乙酸调整pH值为5左右,然后缓慢加入一定量的KH-570偶联剂,配制1%(体积分数)的偶联剂溶液,继续搅拌,直到溶液变得透明、均匀为止。最后让溶液室温静置水解1 h。

硅烷处理步骤:将微弧氧化处理后的试样浸没至已水解好的偶联剂溶液中,在50℃下分别处理0.5、1、1.5、2 h。待处理完毕后,将试样上残留的液体吹干,然后置于60℃干燥箱中进一步干燥10 min,空气中自然冷却后进行后续表面处理。

1.2 封孔处理

选择二氯甲烷作为溶解聚乳酸的溶剂。将聚乳酸与二氯甲烷按一定配比混合,置于磁力搅拌器中搅拌,聚乳酸完全溶解后,再室温静置一定时间,待溶液中气泡完全消失后即得可使用的聚乳酸溶液。本实验中选择配制聚乳酸质量浓度分别为0.12、0.13、0.14、0.15、0.16 g/mL的5种溶液。

对经前期一系列表面处理后的AZ31B镁合金

丝,选择浸渍-提拉法进行聚乳酸封孔处理。将试样浸渍于聚乳酸溶液中一段时间,然后分别按提拉速度为 0.3、0.5、0.7、0.9 cm/s 的方式将其垂直提拉出来,室温干燥 10 min 左右。为了进一步提高试样封孔后的耐腐蚀性,选择重复多次浸渍提拉过程进行对比,浸渍提拉次数分别选择为 1 次、2 次、3 次。一次浸渍时间为 15 min;两次浸渍第一次时间为 15 min,第二次时间为 10 min;三次浸渍第一次时间为 15 min,第二次时间为 10 min,第三次时间为 5 min。封孔完毕后,将试样置于 40 °C 干燥箱干燥 24 h,取出,密封保存,以待后续性能测试。

1.3 性能测试及组织观察

1) 采用 SGF 模拟胃液进行体外浸泡实验。SGF 的 pH 值为 2.5,SGF 中浸泡时间为 8 d。将表面处理后的 AZ31B 镁合金丝分别置于标记好的聚乙烯瓶中,SGF 的体积参照 ISO/FDIS23317 国际标准给出的关于 SBF 浸泡实验公式 $V_s=S_a/10$ 进行加入,其中 V_s 表示 SGF 的体积(mL), S_a 表示试样的表面积(mm^2)^[12-15]。待 AZ31B 镁合金丝和模拟液装入聚乙烯瓶中后,将标记好的聚乙烯瓶置于恒温槽中,在(36.5±1.5) °C 下持续震荡,每 24 h 更换一次模拟液。浸泡实验结束后取出,清洗、干燥后进行相关性能的测试。一旦试样取出干燥,就不能再继续进行浸泡实验。

2) 体外模拟液浸泡实验后,先将试样依次浸入丙酮和去离子水中,分别进行超声波清洗 15 min 左右,以去除表面残留的模拟液和腐蚀后的杂质。利用 Philips XL30 FEG 扫描电子显微镜,对其浸泡后的表面和拉伸后的断口进行微观形貌分析,同时利用 GENESIS 60S 能谱仪对其部分膜层进行成分分析。

3) 通过试样浸泡后的剩余质量分数来表征其腐蚀程度。浸泡前先通过万分之一天平测量试样的质量(m_0),浸泡后取出,清洗,干燥后再次测量其质量(m)。剩余质量分数 w 的计算公式:

$$w = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

4) 用 CMT4503 电子万能试验机参照 GB/T 228 的规定对试样拉伸性能进行表征,得到硅烷偶联处理前后、聚乳酸封孔处理前后的抗拉强度和延伸率的变化情况。实验中选择名义抗拉强度来表征封孔后丝材的承载能力。该名义抗拉强度是指假设丝材的直径为 0.3 mm 时所对应的抗拉强度。

2 结果及分析

2.1 硅烷偶联处理时间对丝材耐腐蚀性能的影响

表 1 是经不同时间硅烷偶联处理后,聚乳酸封孔

微弧氧化镁合金丝材在 pH=2.5 的 SGF 中浸泡 8 d 后的剩余质量分数。可知经不同时间硅烷偶联处理的丝材,其剩余质量分数均在 90% 以上,表现出较好的耐腐蚀性能。剩余质量分数随着处理时间的延长而呈现出先增大后减小的规律,当处理时间为 90 min 时,达到最大,为 97.2%。

剩余质量分数与偶联处理时间之间表现出来的规律可能与硅烷的水解行为有关。当在一定范围内延长处理时间时,硅醇缩合形成的低聚物逐渐与陶瓷层表面形成氢键,有利于聚乳酸封孔膜层与微弧氧化陶瓷层更好地结合,但当处理时间过长时,多余硅醇缩合形成的低聚物相互之间发生交联,在界面处通过物理吸附或其他作用形成疏松的“弱界面层”,减弱了硅烷偶联剂的“键桥”作用,造成丝材浸泡后的剩余质量分数显著减小。

表 1 不同处理时间镁合金浸泡 8 d 后的剩余质量分数
Tab.1 Remaining mass ratio of magnesium alloy with different durations after immersion for 8 days

Silane coupling time/min	Remaining mass ratio/%	Standard deviation/%
30	95.4	0.7
60	96.2	0.8
90	97.2	1.1
120	90.8	1.5

图 1 是经不同时间硅烷偶联处理后的聚乳酸封孔微弧氧化镁合金丝材,在 pH=2.5 的 SGF 中浸泡 8 d 后的表面微观形貌。从图 1 中可以发现,4 组经不同时间硅烷偶联处理后的丝材,其表面聚乳酸封孔膜层均未完全降解,同时也没有出现膜层剥离的情况,说明聚乳酸封孔膜层与微弧氧化陶瓷层的结合情况均较为良好。硅烷偶联处理 90 min 的丝材,其表面聚乳酸封孔膜层呈现出非常均匀的降解,这与质量的变化结果一致。硅烷偶联处理 30 min 和 60 min 的丝材,其只在局部区域发生了比较严重的腐蚀降解。硅烷偶联处理 120 min 的丝材,其表面聚乳酸的腐蚀降解情况相对严重,局部区域的表面粗糙程度与另外 3 组相比更大,这与其剩余质量分数明显小于另外 3 组的结果也一致。

2.2 封孔用聚乳酸浓度对丝材性能的影响

本实验中聚乳酸浓度用其质量浓度(质量与溶解后总体积的比值)进行表示,浓度分别为 0.12、0.13、0.14、0.15、0.16 g/mL,提拉速度为 0.5 cm/s,浸渍提拉次数为 1 次。

表 2 和表 3 分别是经不同浓度聚乳酸封孔处理的硅烷偶联微弧氧化镁合金丝材及未偶联微弧氧化镁合金丝材,在 pH=2.5 的 SGF 中浸泡 8 d 后的剩余质

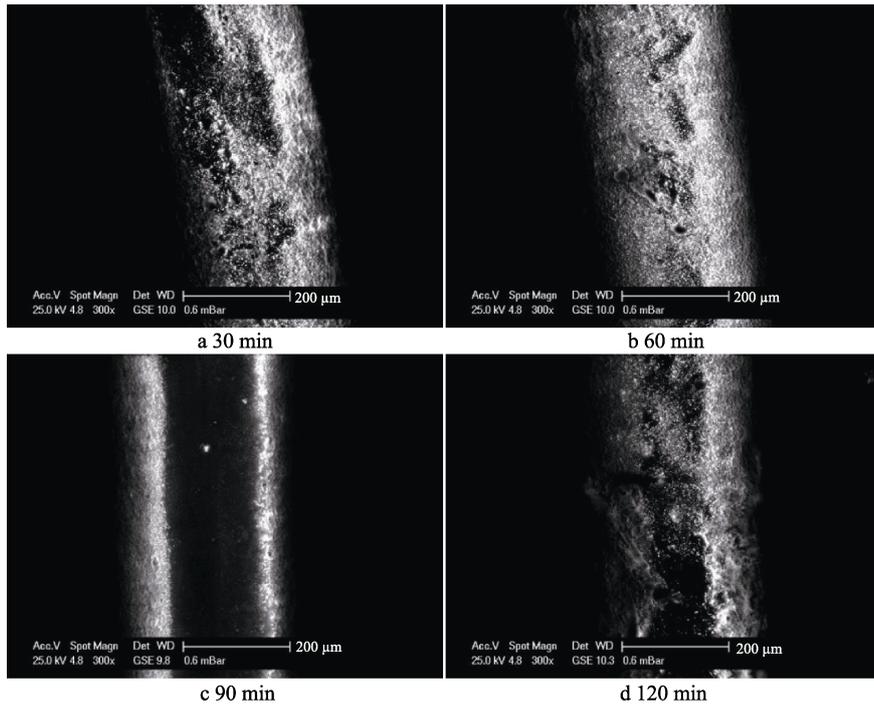


图1 不同处理时间镁合金浸泡8 d后的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of magnesium alloy with different durations after immersion for 8 days

量分数。可知丝材的剩余质量分数均随聚乳酸浓度的升高而先增大后减小,但是硅烷偶联处理的丝材的剩余质量分数在聚乳酸浓度为 0.14 g/mL 时达到最大,而未偶联处理的丝材的剩余质量分数在聚乳酸浓度为 0.15 g/mL 时达到最大。

表2 不同浓度聚乳酸封孔的硅烷偶联镁合金浸泡8 d后的剩余质量分数

Tab.2 Remaining mass ratio of silane coupling magnesium alloy treated by PLLA sealing with different PLLA concentrations after immersion for 8 days

PLLA concentrations/(g·mL ⁻¹)	Remaining mass ratio/%	Standard deviation/%
0.12	89.2	0.8
0.13	95.4	0.9
0.14	97.4	0.03
0.15	94.5	1.3
0.16	93.0	1.5

表3 不同浓度聚乳酸封孔的未偶联镁合金浸泡8 d后的剩余质量分数

Tab.3 Remaining mass ratio of MAO magnesium alloy without silane coupling treated by PLLA sealing with different PLLA concentrations after immersion for 8 days

PLLA concentrations/(g·mL ⁻¹)	Remaining mass ratio/%	Standard deviation/%
0.12	80.6	2.5
0.13	87.9	0.6
0.14	92.4	0.8
0.15	94.6	1.1
0.16	91.9	0.7

当聚乳酸浓度很低时,丝材在提拉过程中,由于聚乳酸流动性很好,表面形成的聚乳酸封孔膜层很薄,因而浸泡后剩余质量分数较小;当聚乳酸浓度过大时,丝材浸渍于聚乳酸溶液中时,由于聚乳酸流动性较差,很难渗透到微弧氧化陶瓷层微孔内部,虽然形成的封孔膜层较厚,但丝材在体外浸泡过程中膜层更容易脱落,因而剩余质量分数也较小。

硅烷偶联处理的丝材的剩余质量分数均大于相同聚乳酸浓度下未偶联处理的丝材的剩余质量分数,这是因为硅烷偶联处理后,聚乳酸封孔膜层与微弧氧化陶瓷层之间的结合力增大,浸泡过程中,聚乳酸封孔膜层发生脱落的难度更大,保护效果更好。硅烷偶联处理的丝材和未偶联处理的丝材的最大剩余质量分数对应不同的聚乳酸浓度,这是因为硅烷偶联处理后,聚乳酸封孔膜层与微弧氧化陶瓷层之间的结合力增大,在聚乳酸浓度较低时形成的膜层保护效果更好,而未偶联处理的则在聚乳酸浓度更高时形成的膜层保护效果更好。

图2是经不同浓度聚乳酸封孔处理的硅烷偶联微弧氧化镁合金丝材,在 pH=2.5 的 SGF 中浸泡 8 d 后的表面微观形貌。从图2可以发现,除 0.12 g/mL 聚乳酸封孔处理的丝材以外,其他工艺处理的丝材表面的聚乳酸封孔膜层均未完全降解,只是由于降解程度不同而导致膜层的粗糙程度和剥离面积不同。丝材浸泡后,表面形貌的变化规律与其质量的变化规律一致。

表4是经不同浓度聚乳酸封孔处理的硅烷偶联微弧氧化镁合金丝材的抗拉强度。可知,硅烷偶联后丝材的抗拉强度均随聚乳酸浓度的升高而升高,这是

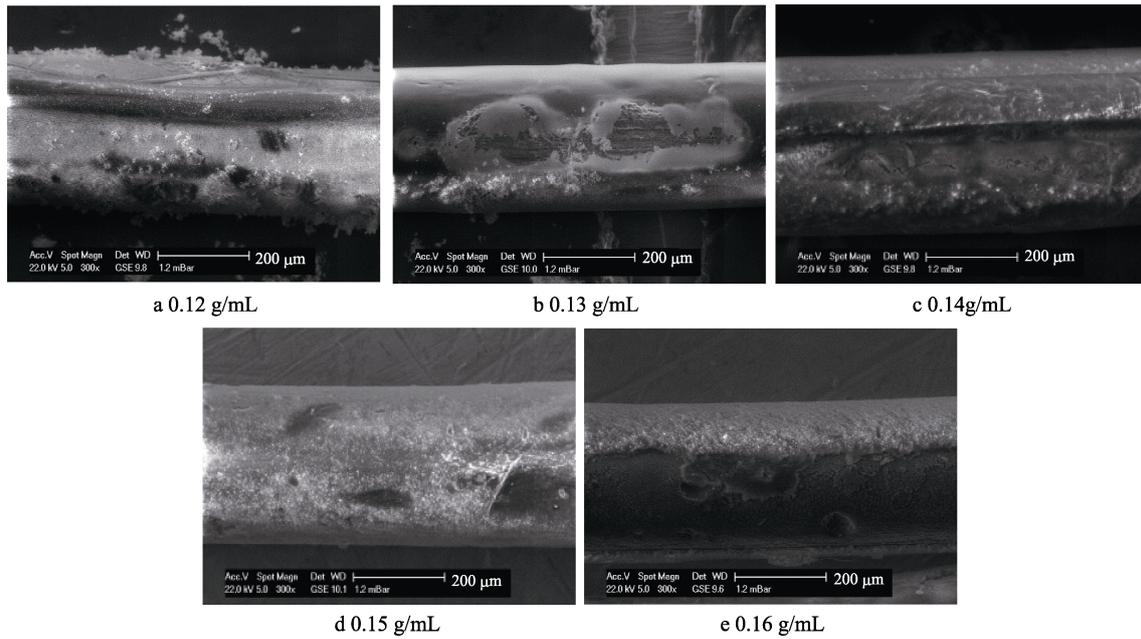


图 2 不同浓度聚乳酸封孔的硅烷偶联镁合金浸泡 8 d 后的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of silane coupling magnesium alloy treated by PLLA sealing with different PLLA concentrations after immersion for 8 days

因为随着聚乳酸浓度的升高,丝材表面涂覆的聚乳酸量增加,聚乳酸虽然强度较低,但其毕竟有一定的承载能力,在基体镁合金没有减少的情况下,丝材整体的承载能力增加。表 5 是经不同浓度聚乳酸封孔处理的硅烷偶联微弧氧化镁合金丝材的延伸率。丝材封孔以后,延伸率呈现出无规律随机波动,但都稳定在 8% 左右,说明聚乳酸浓度对硅烷偶联微弧氧化丝材的延伸率均没有明显的影响。

表 4 不同浓度聚乳酸封孔处理硅烷偶联微弧氧化镁合金丝材的抗拉强度

Tab.4 Tensile strength of silane coupling magnesium alloy treated by PLLA sealing with different PLLA concentrations

PLLA concentrations/(g·mL ⁻¹)	Tensile strength R_m /MPa	Standard deviation of R_m /MPa
0.12	288	5
0.13	300	4
0.14	308	5
0.15	315	3
0.16	323	2

表 5 不同浓度聚乳酸封孔处理硅烷偶联微弧氧化镁合金丝材的延伸率

Tab.5 Elongation percentage of silane coupling magnesium alloy treated by PLLA sealing with different PLLA concentrations

PLLA concentrations/(g·mL ⁻¹)	Elongation percentage δ /%	Standard deviation of δ /%
0.12	9.4	0.3
0.13	8.5	0.4
0.14	9.3	0.3
0.15	7.8	0.2
0.16	8.3	0.3

2.3 提拉速度对丝材性能的影响

本实验中的提拉速度分别为 0.3、0.5、0.7、0.9 cm/s,聚乳酸浓度选择效果最佳的浓度 0.14 g/mL,浸渍提拉次数为 1 次。

表 6 是不同提拉速度下,聚乳酸封孔处理的硅烷偶联微弧氧化镁合金丝材,在 pH=2.5 的 SGF 中浸泡 8 d 后的剩余质量分数。可知硅烷偶联和未偶联处理的丝材的剩余质量分数均随提拉速度的增大而升高,这可能是因为当提拉速度增大时,丝材提拉过程中粘附在表面的聚乳酸来不及流动,表面的聚乳酸量增多,干燥后聚乳酸封孔膜层较厚,因而浸泡后剩余质量分数升高。

表 6 不同提拉速度下聚乳酸封孔的硅烷偶联镁合金浸泡 8 d 后的剩余质量分数

Tab.6 Remaining mass ratio of silane coupling magnesium alloy treated by PLLA sealing with different pulling speeds after immersion for 8 days

Pulling speeds/(cm·s ⁻¹)	Remaining mass ratio/%	Standard deviation/%
0.3	90.8	1.5
0.5	94.6	0.2
0.7	97.4	0.9
0.9	98.1	0.7

图 3 是不同提拉速度下,聚乳酸封孔处理的硅烷偶联微弧氧化镁合金丝材,在 pH=2.5 的 SGF 中浸泡 8 d 后的表面微观形貌。从图 3 可以发现,硅烷偶联处理的丝材表面的聚乳酸封孔膜层均未完全降解或完全剥离,丝材在浸泡过程中表面形貌的变化分别与其对应质量和直径的变化规律一致。

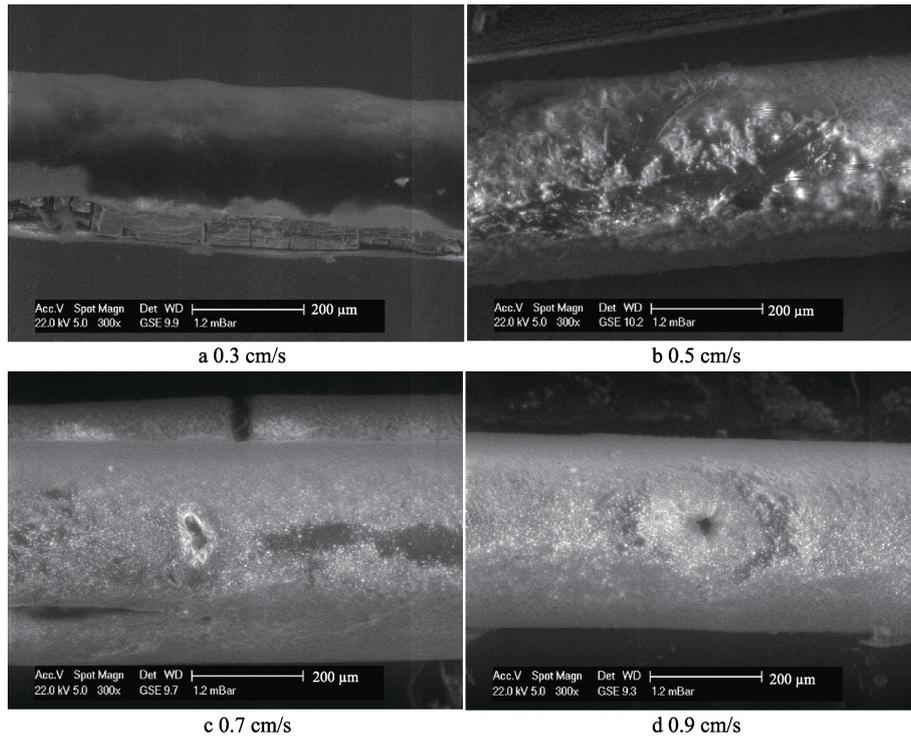


图3 不同提拉速度下聚乳酸封孔的硅烷偶联镁合金浸泡8 d后的表面形貌
Fig.3 Surface morphologies of silane coupling magnesium alloy treated by PLLA sealing with different pulling speeds after immersion for 8 days

表7是不同提拉速度下,聚乳酸封孔处理的硅烷偶联微弧氧化镁合金丝材的抗拉强度。从表7可以发现,硅烷偶联处理的丝材封孔后的抗拉强度随着提拉速度的增大而升高,说明提拉速度增大时,丝材承受载荷的能力变大了,这是因为其表面涂覆的聚乳酸量会随着提拉速度的增大而增多。

表7 不同提拉速度下聚乳酸封孔处理硅烷偶联微弧氧化镁合金丝材的抗拉强度

Tab.7 Tensile strength of silane coupling magnesium alloy treated by PLLA sealing with different pulling speeds

Pulling speeds/(cm·s ⁻¹)	Tensile strength R_m /MPa	Standard deviation of R_m /MPa
0.3	298	2
0.5	306	2
0.7	317	1
0.9	327	5

此外,实验测得不同提拉速度下聚乳酸封孔处理的硅烷偶联微弧氧化镁合金丝材的延伸率,随提拉速度的增大而先升高后降低,但变化幅度非常小,仅仅在8%左右变化,因此可以断定,与聚乳酸浓度一样,提拉速度对丝材封孔后的延伸率没有明显影响。

2.4 浸渍提拉次数对丝材性能的影响

本实验中浸渍提拉次数分别选择为一次、两次、三次,聚乳酸浓度选择效果最佳的浓度0.14g/mL,提拉速度选择效果最佳的0.9 cm/s。

表8是不同浸渍提拉次数下,聚乳酸封孔处理的

硅烷偶联微弧氧化镁合金丝材及未偶联微弧氧化镁合金丝材,在pH=2.5的SGF中浸泡8 d后的剩余质量分数。从表8可以发现,硅烷偶联处理的丝材的剩余质量分数随着浸渍提拉次数的增多而降低,究其原因,一方面是因为不同浸渍提拉次数的聚乳酸的涂覆量相差不多,通过增加浸渍提拉次数并不能使膜层明显增厚;另一方面是因为浸渍提拉次数的增加,反而增加了膜层的表面缺陷,使得膜层的耐腐蚀性能降低。

表8 不同提拉次数下聚乳酸封孔的硅烷偶联镁合金浸泡8 d后的剩余质量分数

Tab.8 Remaining mass ratio of silane coupling magnesium alloy treated by PLLA sealing with different dipping times after immersion for 8 days

Dipping times	Remaining mass ratio/%	Standard deviation/%
1	98.7	0.1
2	95.7	0.9
3	93.1	0.5

图4是不同浸渍提拉次数下,聚乳酸封孔处理的硅烷偶联微弧氧化镁合金丝材,在pH=2.5的SGF中浸泡8 d后的表面微观形貌。从图4可以发现,随着浸渍提拉次数的增加,硅烷偶联和未偶联处理的丝材表面的粗糙程度逐渐增加,说明表面的腐蚀降解逐渐趋于严重,这与丝材耐腐蚀性能的变化趋势一致。当提拉次数为一次时,丝材浸泡后的表面比较完整;当提拉次数增加时,丝材浸泡后表面的腐蚀程度加重,局部区域的膜层脱离基体,表面完整性遭到破坏。

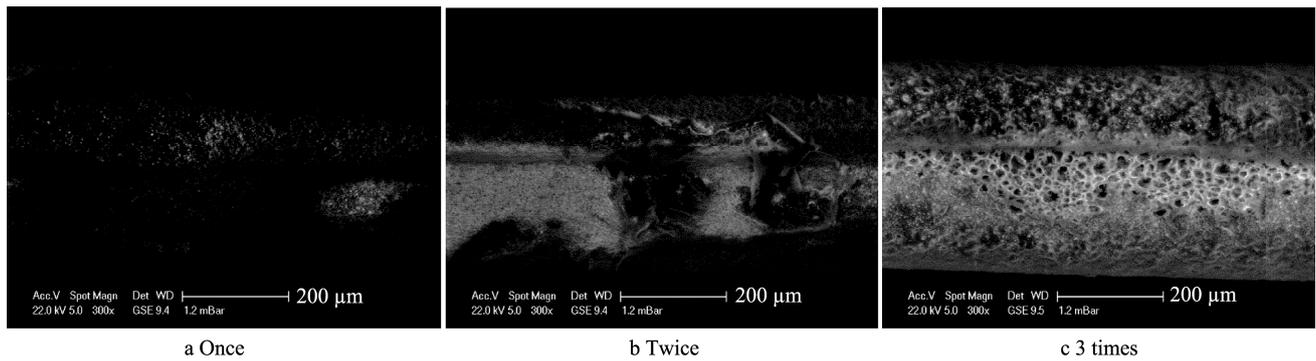


图 4 不同提拉次数下聚乳酸封孔的硅烷偶联镁合金浸泡 8 d 后的表面形貌
Fig.4 Surface morphologies of silane coupling magnesium alloy treated by PLLA sealing with different dipping times after immersion for 8 days

表 9 是不同浸渍提拉次数下,聚乳酸封孔处理的硅烷偶联微弧氧化镁合金丝材的抗拉强度。从表 9 可以发现,硅烷偶联处理的丝材的抗拉强度随着浸渍提拉次数的增多而逐渐降低,究其原因,主要有以下两方面:一方面聚乳酸封孔膜层的厚度并没有随着浸渍提拉次数的增多而增大,其承载能力不会明显提高;另一方面,随着浸渍提拉次数的增多,膜层表面的缺陷增多,其承载能力会相应的降低,在基体镁合金没有增加的情况下,丝材整体的承载能力是下降的。

表 9 不同提拉次数下聚乳酸封孔硅烷偶联镁合金的抗拉强度

Tab.9 Tensile strength of silane coupling magnesium alloy treated by PLLA sealing with different dipping times

Dipping times	Tensile strength R_m /MPa	Standard deviation of R_m /MPa
1	328	5
2	322	3
3	318	4

此外,实验发现硅烷偶联处理的丝材分别经不同浸渍提拉次数的封孔处理后,其延伸率均在 8%左右波动,说明浸渍提拉次数对封孔后丝材的延伸率影响不大。丝材整体的延伸率主要受基体镁合金的影响,而表面聚乳酸封孔膜层的厚薄以及膜层缺陷的多少,均不会影响基体镁合金的延伸率,因而丝材整体的延伸率没有明显变化。

3 结论

1) 硅烷偶联处理能显著地提高聚乳酸封孔效果。丝材耐腐蚀性能随偶联处理时间的延长而先升高后降低,偶联剂体积分数为 1%、处理时间为 90 min、处理温度为 50 °C 时,丝材的耐腐蚀性能最佳。

2) 随封孔聚乳酸浓度的升高,丝材的耐腐蚀性能先升高后降低;随提拉速度的增大,丝材的耐腐蚀性能逐渐提高;随浸渍提拉次数的增多,丝材的耐腐

蚀性能逐渐降低。

3) 随封孔聚乳酸浓度的升高,丝材强度逐渐增大;随提拉速度的增大,丝材强度均逐渐提高;随浸渍提拉次数的增多,丝材强度逐渐降低。因此当聚乳酸质量浓度为 0.14 g/mL、提拉速度为 0.9 cm/s、浸渍提拉次数为一次时,丝材的综合性能最佳。

4) 丝材的延伸率主要与基体镁合金的性能相关,几乎不受表面处理和封孔工艺的影响。

参考文献:

- [1] 王敬丰,覃彬,吴夏,等. 镁合金防腐蚀技术的研究现状及未来发展方向[J]. 表面技术, 2008, 37(5): 71—74. WANG Jing-feng, QIN Bin, WU Xia, et al. Current Status and Development of Research on Anti-corrosion Technology for Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2008, 37(5): 71—74.
- [2] BLAWERT C, DIETZEL W, GHALI E, et al. Anodizing Treatments for Magnesium Alloys and Their Effect on Corrosion Resistance in Various Environments[J]. Advanced Engineering Materials, 2006, 8(6): 511—533.
- [3] PACKHAM D E. Surface Energy, Surface Topography and Adhesion[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2003, 23(6): 437—448.
- [4] TANG Y, ZHAO X, JIANG K, et al. The Influences of Duty Cycle on the Bonding Strength of AZ31B Magnesium Alloy by Microarc Oxidation Treatment[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(6): 1789—1792.
- [5] DUAN H, DU K, YAN C, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of Composite Coatings of Sealed MAO Film on Magnesium Alloy AZ91D[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(14): 2898—2908.
- [6] LU P, CAO L, LIN Y, et al. Evaluation of Magnesium Ions Release, Biocorrosion, and Hemo-compatibility of MAO/PLLA Modified Magnesium Alloy WE42[J]. Biomed Mater Res B, 2011(96B): 101—109.
- [7] GUO M, CAO L, LU P, et al. Anticorrosion and Cytocompatibility Behavior of MAO/PLLA Modified Magnesium Alloy WE42[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2011, 22(7): 1735—1740.

- [8] 周宁琳, 有机硅聚合物导论[M]. 北京: 北京科学出版社, 2005: 168.
ZHOU Ning-lin. Introduction to Silicone Polymers[M]. Beijing: Science Press, 2005:168.
- [9] PLUEDDEMANN E P. Adhesion Through Silane Coupling Agents[J]. The Journal of Adhesion, 1970, 2(3): 184—201.
- [10] 张明宗, 管从胜, 王威强. 有机硅烷偶联剂在金属表面预处理中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(2): 96—100.
ZHANG Ming-zong, GUAN Cong-sheng, WANG Wei-qiang. Application of Silane Coupling Agents in Pretreatment of Metal Surface[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2001, 13(2): 96—100.
- [11] OKUMOTO S, FUJITA N, YAMABE S. Theoretical Study of Hydrolysis and Condensation of Silicon Alkoxides[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102(22): 3991—3998.
- [12] YUAN W Q, ÁGOSTON R, LEE D W, et al. Influence of Lactate and Acetate Salt Adaptation on Salmonella Typhimurium Acid and Heat Resistance[J]. Food Microbiology, 2012(30): 448—452.
- [13] YANG Y S, TEO J H, BANG W S, et al. Changes in Acid and Heat Resistance of Salmonella Newport and Salmonella Saintpaul Stored in Mango and Pineapple Juices[J]. Journal of Food Safety, 2012(32): 311—317.
- [14] EZZAT K, ZAGHLOUL E M, ANDALOUSSI S E L, et al. Solid Formulation of Cell-penetrating Peptide Nanocomplexes with RNA and Their Stability in Simulated Gastric Conditions [J]. Journal of Controlled Release, 2012 (162): 1—8.
- [15] CALINESCU C, MONDOVIB B, FEDERICO R, et al. Carboxymethyl Starch: Chitosan Monolithic Matrices Containing Diamine Oxidase and Catalase for Intestinal Delivery[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2012(428): 48—56.