

多孔镁表面微弧氧化涂层和 氟化学转化涂层的对比研究

陈姗姗¹, 顾桂松^{1,2}, 郭全忠¹, 张炳春¹, 杜克勤¹, 杨柯¹, 李玉海³

(1.中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 2.辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051;
3.沈阳理工大学, 沈阳 110168)

摘要: **目的** 多孔镁具有生物可降解特性, 降解过程中产生的碱性环境会促进新生骨形成, 其多孔结构可以为新生骨长入提供通道, 是一种理想的骨填充材料。与块体镁相比, 多孔镁的降解速率更快, 为了避免因快速降解引起局部环境碱性过高而可能导致的溶骨现象, 需要通过表面改性来降低多孔镁的降解速率, 使其降解速率与骨组织愈合速率相匹配。**方法** 以块体镁表面防护涂层研究为基础, 根据前期研究结果和前人的研究结果筛选出一种效果较好的微弧氧化和氟化学转化涂层制备方法对多孔镁进行表面改性, 以降低多孔镁的降解速率。通过扫描电镜对多孔镁(带有微弧氧化涂层和带有氟化学转化涂层)的表面与孔隙内的形貌、涂层元素组成及涂层厚度进行表征, 并采用浸泡法对涂层处理多孔镁的降解性能进行研究, 分析浸泡后涂层形貌、涂层元素和涂层厚度的变化。**结果** 多孔镁表面微弧氧化涂层具有多孔结构, 涂层厚度在 15 μm 左右, 孔隙内同样被涂层覆盖, 孔隙内的涂层厚度低于外表面涂层厚度。氟化学转化涂层致密、均匀, 涂层厚度在 2 μm 左右, 孔隙内同样被涂层覆盖, 孔隙内的涂层厚度比外表面的涂层厚度薄。与氟化学转化涂层相比, 微弧氧化涂层对多孔镁的防护作用相对稳定, 由于涂层的多孔结构, 初期对基体的防护效果比氟化学转化涂层略差, 但随着浸泡时间的延长, 涂层变得相对致密, 对多孔镁基体的防护作用也越来越明显。微弧氧化涂层处理的多孔镁在降解过程中引起的环境酸碱度变化更适宜骨细胞增殖。**结论** 微弧氧化涂层与氟化学转化涂层均能有效降低多孔镁的降解速率。

关键词: 多孔镁; 氟转化; 微弧氧化; 离子溶出; 生物降解

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)02-0013-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.02.002

收稿日期: 2020-05-18; 修订日期: 2020-06-08

Received: 2020-05-18; **Revised:** 2020-06-08

基金项目: 沈阳理工大学特色培训学科基金(1010131008502); 中国科学院青年创新促进会基金(2019194)

Fund: Supported by Open Fund of Characteristic Training Discipline of Shenyang Ligong University (1010131008502), Fund from Youth Innovation Promotion Association, Chinese Academy of Sciences (2019194)

作者简介: 陈姗姗(1983—), 女, 博士, 副研究员, 主要研究方向为生物医用材料表面改性及表面功能化研究。

Biography: CHEN Shan-shan (1983—), Female, Ph. D., Associate professor, Research focus: surface modification and surface functionalization of biomedical materials.

通讯作者: 李玉海(1962—), 男, 博士, 教授, 主要从事复合材料及材料表面改性的研究。邮箱: yuhai_li@163.com

Corresponding author: LI Yu-hai (1962—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: composite materials and surface modification of materials. E-mail: yuhai_li@163.com

通讯作者: 杨柯(1961—), 男, 博士, 研究员, 主要从事生物医用金属材料及金属功能材料的研究。邮箱: kyang@imr.ac.cn

Corresponding author: YANG Ke (1961—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: biomedical metallic materials and metallic functional materials. E-mail: kyang@imr.ac.cn

引文格式: 陈姗姗, 顾桂松, 郭全忠, 等. 多孔镁表面微弧氧化涂层和氟化学转化涂层的对比研究[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 13-21.

CHEN Shan-shan, GU Gui-song, GUO Quan-zhong, et al. Comparative study of micro-arc oxidation coating and fluorine-conversion coating on porous magnesium surface[J]. Surface technology, 2021, 50(2): 13-21.

Comparative Study of Micro-arc Oxidation Coating and Fluorine-conversion Coating on Porous Magnesium Surface

CHEN Shan-shan¹, GU Gui-song^{1,2}, GUO Quan-zhong¹,
ZHANG Bing-chun¹, DU Ke-qin¹, YANG Ke¹, LI Yu-hai³

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China; 3. Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China)

ABSTRACT: Porous magnesium has feature of biodegradation, which will generate an alkaline environment to promote forming of bone tissues. In addition, the porous structure can provide access for new bone growth. So porous magnesium is an ideal bone filling material. Compared with bulk magnesium, the faster degradation rate of porous magnesium will lead to serious alkaline environment surrounding bone tissue, which may induce the osteolysis. To reduce the degradation rate, different surface modification methods are used to match the degradation rate with the healing rate of bone tissues. Based on the research of protective coating of bulk magnesium, and according to the results of previous studies, a new surface modification method for the preparation of micro-arc oxidation and fluorochemical-conversion coating with good effect was selected to reduce the degradation rate of porous magnesium. This paper characterizes the surface morphologies of outer profile and inner pore, cross-section morphology, element composition and thickness of coatings, studies the degradation properties of porous magnesium treated with two kinds of coatings by immersion method, and analyzes the changes of coating morphology, coating elements and coating thickness after immersion, so as to select a better coating treatment method to be more suitable for surface modification of porous magnesium. The fluoride-conversion coating was uniform and density on outer profile and inner pore surface, with the thickness of about 2 μm , the inner pore thickness of the coating was thinner than the outer one; while the micro-arc oxidation coating was porous on outer profile and inner pore surface, with the thickness of about 15 μm , the inner pore thickness of the coating was thinner than the outer one. In addition, the protective effect of the coating prepared by micro-arc oxidation on porous magnesium was relatively stable. Its initial protective effect of the coating on the matrix was slightly worse than that of the fluoride-conversion coating. However, as the immersion time increases, the coating becomes relatively dense, and its protective effect on the porous magnesium matrix becomes more and more obvious. The pH value during degradation of porous magnesium treated by micro-arc oxidation is suitable for bone cell proliferation. Both micro-arc oxidation coating and fluoride-conversion coating could decrease the degradation rate of porous magnesium effectively.

KEY WORDS: porous magnesium; fluorine conversion; micro-arc oxidation; ion release; biodegradation

随着人口老龄化现象的加剧,老年人群因骨质疏松引发的骨折,因肿瘤、骨髓炎等骨科疾病带来的骨组织病变或缺损等,均需要应用骨修复材料进行填充^[1-4]。传统治疗骨缺损和完成骨组织功能修复主要依赖于自体骨或异体骨移植,但由于自体骨来源有限,异体骨的免疫原性问题限制了这两种移植手段的临床应用^[5-6]。可降解镁合金因具有降解产物呈碱性、可以促进新骨生成等特性,是骨科研究领域备受青睐的新兴生物材料。

镁合金的降解速率过快,一直是制约其临床应用的瓶颈问题。人们在如何降低镁合金的降解速率方面进行了大量研究。其中,研究较多的是在镁合金表面制备防护涂层,通过涂层对基体的物理屏蔽作用来隔离腐蚀介质与镁合金基体之间的直接接触。在镁合金表面防护涂层的研究中,通过浸泡法制备化学转化涂层和通过电化学方法制备微弧氧化涂层较为常见。化学转化涂层的制备方法简便,对材料形状要求不高,

并且这种涂层的形成机制是由浸泡介质与镁合金基体直接发生化学反应,因此涂层与镁合金基体之间的结合性能较好。比较常见的镁合金表面的化学转化涂层有高锰酸盐化学转化膜^[7]、锡酸盐化学转化膜^[8]、稀土转化膜^[9-10]、钙/磷酸盐转化膜^[11-12]、氟化学转化膜^[13-14]等。微弧氧化法制备的涂层是通过改变电解液的成分来调整涂层的化学组成,通过调控电压、脉宽等电参数来控制涂层的孔隙度、厚度等。比较常见的镁合金表面的微弧氧化涂层有硅酸盐涂层^[15]、含锶(Sr)涂层^[16]等。不同类型的涂层具有不同的特点。

多孔镁是带有孔隙的镁金属,其为骨长入提供足够的空间,是一种更加适宜用于骨缺损修复的材料。与块状镁金属相比,多孔镁具有更高的比表面积,在相同条件下的降解速率更快,因此,对防护涂层的要求更高。多孔镁的结构特点使涂层反应液难以到达微小孔隙中,以至于孔隙内无法进行涂层防护。钙磷涂层由于与骨组织成分相近,因此,是一种良好的骨植

入器件的涂层材料。钙磷涂层可以通过化学转化法制备,但研究结果显示,多孔镁表面的钙磷涂层难以进入孔隙中,表面沉积的钙磷盐会将孔隙通道堵塞^[17],因此,需要采用一种可以实现孔隙内成膜,并达到防护效果的涂层技术。由于氟化学转化涂层是一种在镁金属表面原位生成,具有相对致密、均匀、与基体结合良好的涂层,对镁金属的防护作用明显,因此,本文选择氟化学转化法来对多孔镁进行表面防护处理。此外,微弧氧化法是利用镁金属样品通电,在样品与电解液界面处形成氧化层的涂层方法,这种涂层会在制备过程中形成大量微孔(是微区放电形成的),涂层厚度可通过调控电压和电解时间来控制,是目前工业应用比较广泛的技术。因此,本文也选择了微弧氧化涂层来提高多孔镁的耐腐蚀性能,以期涂层中的微孔能促进新生骨的粘附和增殖。基于前期研究结果和文献报道的结果,本文采用优化后的两种涂层制备工艺在多孔镁表面制备防护涂层,通过对比两种涂层处理后多孔镁的表面与截面形貌、涂层厚度、浸泡过程中的降解情况,来筛选更适合用来处理骨修复用多孔镁的涂层方法,并为进一步的应用提供研究依据。

1 实验

1.1 多孔镁的制备

选用尺寸为 $\phi 5\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的纯镁片,镁片纯度为 99.9%。采用 Pro-grammable 多功能激光器来制备多孔镁,以氧气作为辅助气体。激光打孔采用的有效输出电压为 800~1000 V,脉冲宽度为 3 ms,频率为 10 Hz。激光打孔后,用酸洗液去除激光加工产生的熔渣和氧化物,以得到表面光亮、孔隙贯通的多孔镁片。酸洗液成分见表 1。样品图纸详见图 1。

表 1 去除氧化物的酸洗液组成
Tab.1 Composition of acid solution for removal of the corrosion products

CrO ₃	Ag ₂ CrO ₄	H ₂ O
100 g	10 g	1000 mL

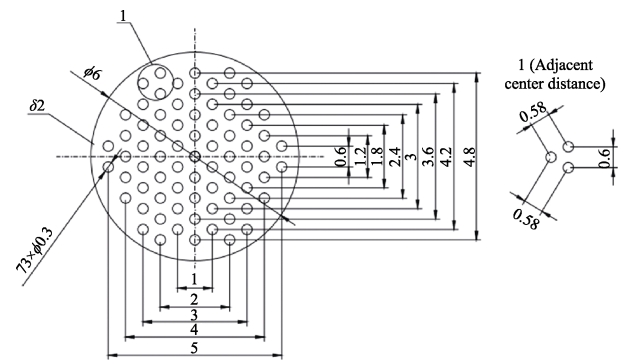


图 1 多孔镁样品图纸
Fig.1 Drawing of porous magnesium sample

1.2 涂层的制备方法

1.2.1 微弧氧化涂层

采用自主研发的微弧氧化加工设备来制备微弧氧化涂层,设备主要包括双极性脉冲电源、搅拌系统以及冷却系统。样品和不锈钢片分别为阳极和阴极。电解液的成分为: 9~12 g/L NaOH, 15~20 g/L Na₃PO₄, 1~2 g/L NaF。电解液的温度控制在 30 ℃之下。电压波形如图 2 所示。脉冲频率为 1000 Hz,正向脉宽 $t_{on}^{+}=0.5\text{ ms}$,负向脉宽 $t_{on}^{-}=0.3\text{ ms}$,间歇脉宽 $t_{off}=0.2\text{ ms}$,负向电压为 30 V,正向电压为 380 V,处理时间为 2 min。以上工艺参数的选择以前期优化结果^[18]为依据。

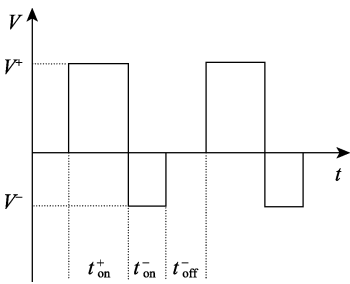


图 2 微弧氧化过程中的电压波形图
Fig.2 Voltage waveform in micro-arc oxidation process

1.2.2 氟化学转化涂层

将多孔镁浸泡在质量分数为 40% 的氢氟酸溶液中,在 30 ℃下处理 24 h。取出样品后,用大量流水冲洗以去除表面残留的酸液。室温干燥,待用。该涂层处理工艺是经过大量研究后获得的优化工艺参数^[14]。

1.3 表面与孔隙内涂层形貌的表征

将两种涂层处理的多孔镁镶嵌在环氧树脂中,沿垂直于涂层方向磨抛样品,以便观察涂层在孔隙内的形貌及厚度。将喷金处理后的样品在 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 上进行观察,拍摄不同放大倍数的涂层形貌,并采用扫描电镜中的尺寸测量功能测量涂层的厚度。同时,采用扫描电镜中能谱分析 (EDS) 的面扫描功能,记录涂层中的主要元素在涂层中的分布情况。

1.4 多孔镁降解实验

通过检测浸泡过程中溶液的 pH 值和镁离子浓度,来评价多孔镁的降解情况。为了消除浸泡介质中基础离子对镁降解释放的镁离子浓度的影响,本文采用不含钙离子和镁离子的 D-Hank's 模拟体液(溶液的主要组成见表 2)进行降解实验。将两种涂层处理的多孔镁浸泡在 D-Hank's 模拟体液中,浸泡比例为 1.25 cm²/mL,每天换液,测量分别浸泡 2、4、6、8、14、21 d 时浸泡介质的 pH 值,并测量浸泡 7、14、21 d 时浸泡介质中的镁离子浓度。按照 1.3 节中的方

法对浸泡后涂层表面与截面形貌进行表征。

表 2 D-Hank's 溶液 (不含钙、镁离子)

Tab.2 Composition of D-Hank's solution (Ca^{2+} and Mg^{2+} free)
g/L

KCl	KH_2PO_4	NaCl	NaHCO_3	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Phenol red
0.4	0.06	8.0	0.35	0.06	0.02

2 实验结果及分析

2.1 涂层形貌分析

为了降低多孔镁的降解速率, 分别在多孔镁表面

制备微弧氧化涂层和氟化学转化涂层, 涂层表面形貌如图 3 所示。图 3a—c 为微弧氧化涂层处理的多孔镁外表面, 图 3d 和图 3e 为其孔内表面涂层形貌。由此可看出, 多孔镁外表面的微弧氧化涂层均匀, 涂层局部有晶状物沉积, 而其内表面由于经过激光刻蚀并酸洗处理, 低倍下观察到内表面比较粗糙, 而在高倍下观察涂层形貌, 其形貌特征与外表面涂层形貌相当, 并且微弧氧化涂层具有多孔结构, 孔隙尺寸在微米量级。图 3f—h 为氟化学转化涂层处理多孔镁外表面, 图 3i 和图 3j 为其孔内表面涂层形貌。从图中可以看出, 氟化学转化涂层在多孔镁外表面及孔隙内表面分布均匀, 致密性明显优于微弧氧化涂层, 但涂层中仍存在少量气孔。

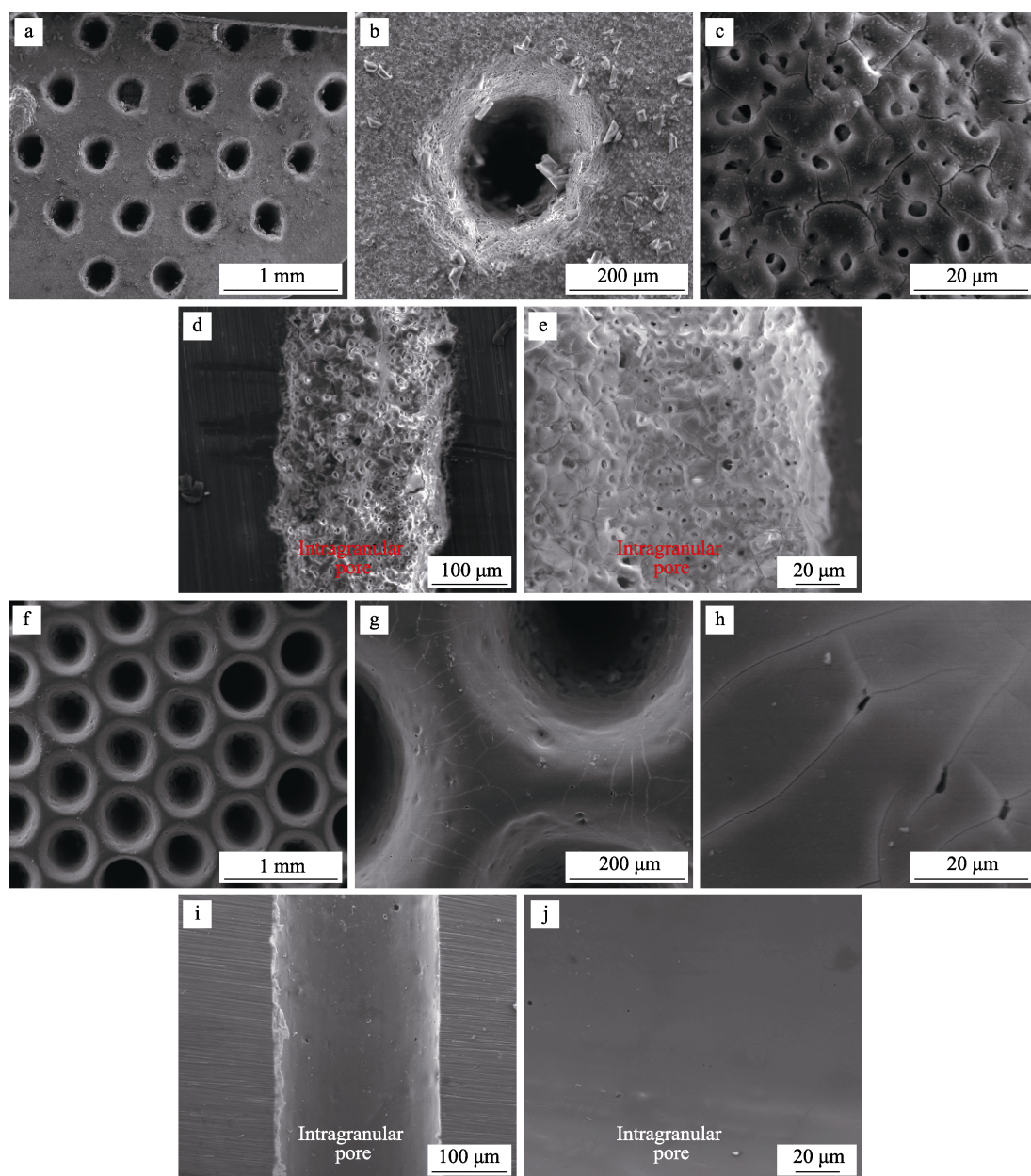


图 3 两种化学转化涂层多孔镁的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of porous magnesium with MAO coating (a), (b), (c), (d) and (e), and fluorine-conversion coating (f), (g), (h), (i) and (j), respectively

2.2 涂层截面形貌分析

图 4 为两种涂层处理多孔镁的截面形貌。图 4a、b 分别为多孔镁表面的孔隙内和空隙外表面处微弧氧化涂层的截面形貌，从中可见涂层中明显存在有孔隙，与基体衔接处的涂层相对致密，且孔内涂层厚度较孔外涂层厚度略薄，内外涂层厚度比约为 0.91。经测量每组 3 个样品的内表面和外表面涂层的厚度，内、外表面涂层厚度范围分别为 $(14.16 \pm 1.09) \mu\text{m}$ 和 $(14.65 \pm 1.25) \mu\text{m}$ 。从图 4c 中可以看出，在微弧氧化涂层中，氧和磷作为涂层的主要组成元素，均匀地分布在涂层中。相比于微弧氧化涂层，氟化学转化涂层较薄。图 4d 和图 4e 分别为多孔镁的孔内涂层和孔外涂层的截面形貌，其致密性明显优于微弧氧化涂层，

放大 1000 倍未发现有贯穿的孔隙，且孔内涂层较孔外涂层薄，内外涂层厚度比约为 0.76。经测量，每组 3 个样品的外表面涂层厚度范围为 $(2.23 \pm 0.25) \mu\text{m}$ 。由图 4f 可见，氟是涂层中的主要组成元素。

2.3 降解性能分析

通过检测浸泡过程中浸泡介质的酸碱度和镁离子质量浓度，来评价两种涂层处理的多孔镁的降解性能。如图 5a 所示，微弧氧化涂层在浸泡过程中对多孔镁的防护作用相对稳定，在浸泡 21 d 内，浸提液的 pH 值基本维持在 9 左右；而氟化学转化涂层在浸泡初期对多孔镁的防护作用更明显，溶液 pH 值在 9 以下，随着浸泡时间的延长，浸泡介质的 pH 值逐渐升高，并维持在 9.6 左右。由镁离子质量浓度与时间

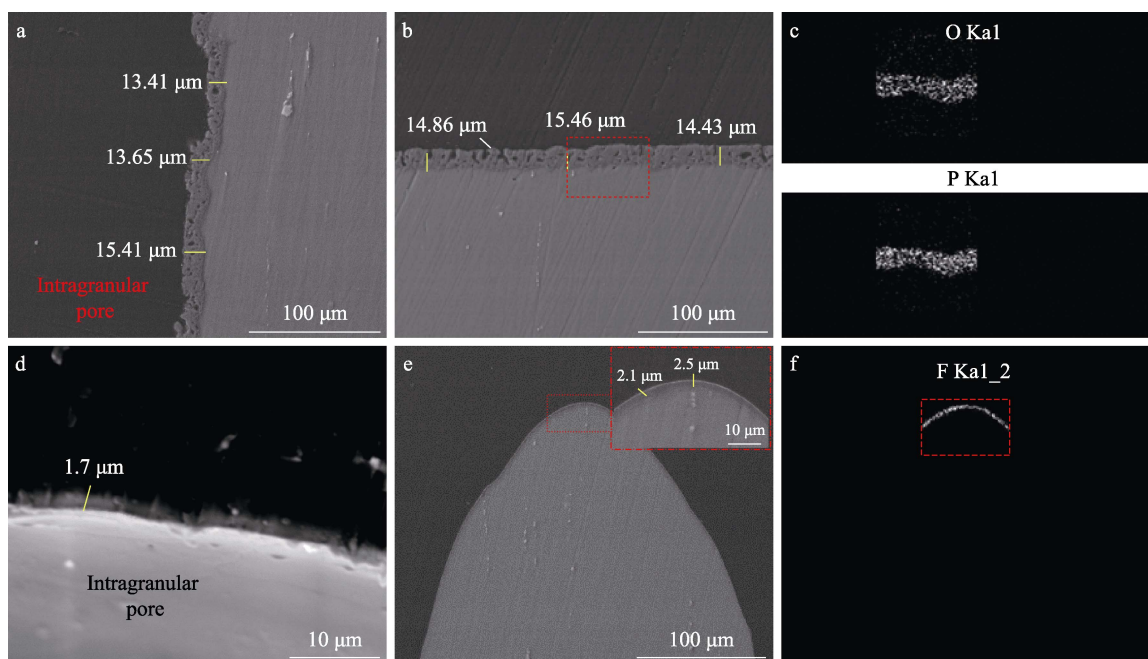


图 4 两种涂层多孔镁的截面形貌

Fig.4 Cross-section morphologies of porous magnesium with MAO coating (a), (b) and (c), and fluorine-conversion coating (d), (e) and (f)

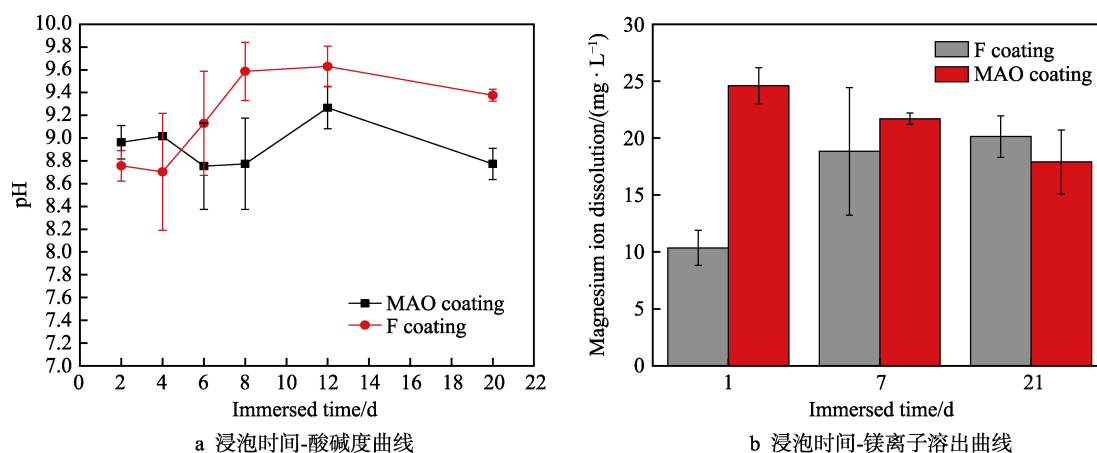


图 5 两种涂层多孔镁在浸泡过程中的溶液酸碱度和镁离子溶出曲线

Fig.5 The pH and magnesium ion dissolution curves of the two coated porous magnesium during immersion process: (a) soak time-pH curve; (b) soak time-magnesium ion dissolution curve

的关系图(图 5b)可见,经氟化学转化涂层处理的多孔镁浸泡 1 d 后,溶液中镁离子的质量浓度为 10 mg/L 左右;而经微弧氧化涂层处理的多孔镁溶液中,镁离子的质量浓度高达 25 mg/L 左右。随着浸泡时间的延长,氟化学转化涂层处理的多孔镁的浸泡溶液中,镁离子的质量浓度逐渐升高,21 d 后达到 20 mg/L 以上,而微弧氧化涂层处理的多孔镁的溶液中,镁离子的质量浓度呈逐渐降低的趋势。

2.4 涂层降解后的表面形貌分析

图 6 为两种涂层处理的多孔镁经浸泡 21 d 后的

表面形貌。如图 6a—e 所示,微弧氧化涂层表面出现大量沉积物,沉积物呈针状团簇,涂层中的微孔被大量针状沉积物覆盖。从图 6f—j 可以看出,氟化学转化涂层表面出现龟裂现象,表面未见明显的降解产物沉积。对比浸泡前后微弧氧化涂层形貌可以看出,微弧氧化涂层中的大量孔隙消失,涂层表面出现大量针状沉积物,而氟化学转化涂层处理的多孔镁表面除了产生大量裂纹,形貌变化不大。

2.5 涂层降解后的截面形貌分析

图 7 为两种涂层处理的多孔镁经浸泡 21 d 后的

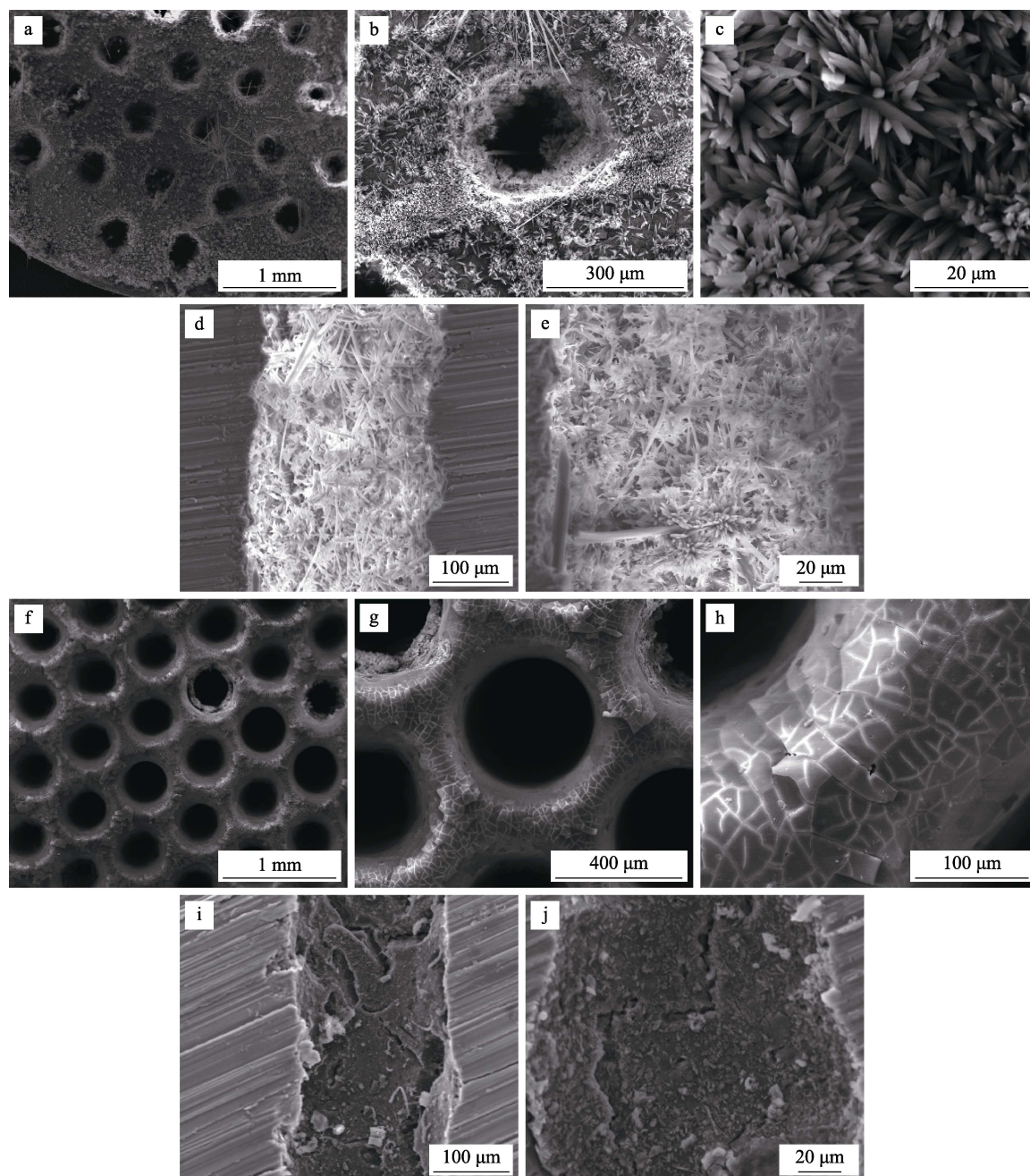


图 6 两种涂层处理的多孔镁浸泡 21 d 后的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of porous magnesium treated with MAO coating (a), (b), (c), (d) and (e), and fluorine conversion coating (f), (g), (h), (i) and (j), respectively, after 21 days immersion

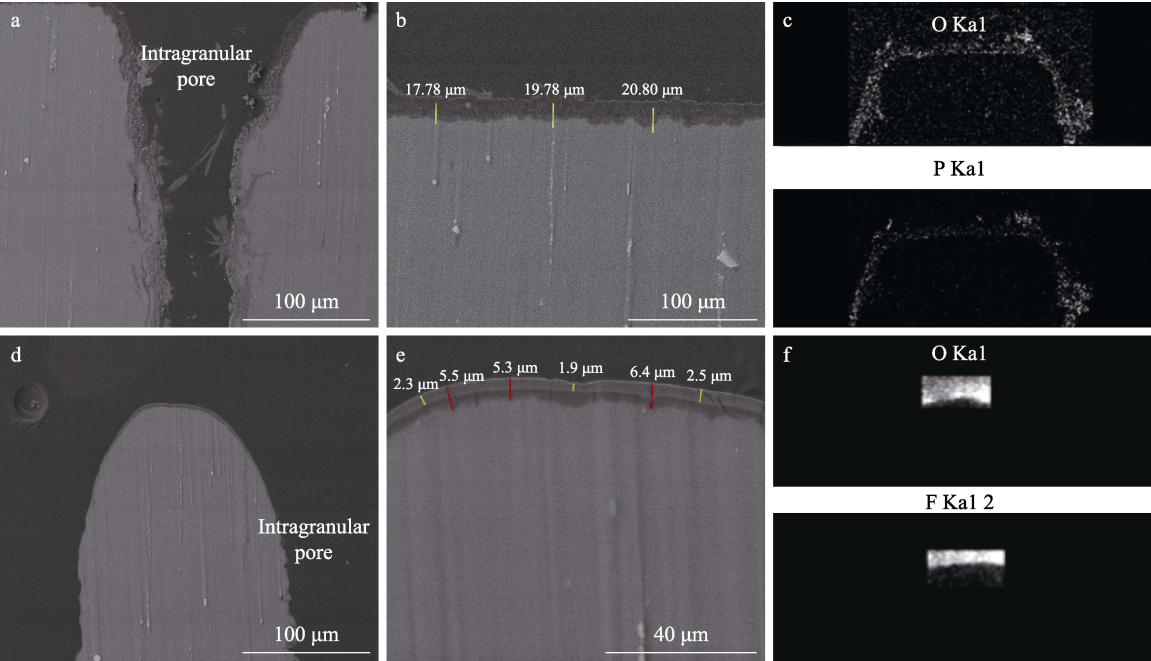


图 7 两种涂层处理的多孔镁浸泡 21 d 后的截面形貌

Fig.7 Cross-section morphologies of porous magnesium treated with MAO coating (a), (b) and (c), and fluorine conversion coating (d), (e) and (f), respectively, after 21 days immersion

截面形貌。如图 7a—c 所示，与浸泡前的涂层截面形貌相比，微弧氧化涂层处理的多孔镁孔内与孔外表面皆变得致密，孔隙消失，外表面涂层厚度由 $(14.92\pm 0.52)\text{ }\mu\text{m}$ 增加到 $(19.54\pm 1.54)\text{ }\mu\text{m}$ ，同时孔内表面涂层厚度也略有增加，但由于孔内涂层均匀性较差，孔内基体发生腐蚀现象明显；从元素分布情况来看，涂层表面有不规则针状降解产物出现，涂层内侧的氧元素分布较集中，表明涂层内侧基体发生降解，形成镁的氧化物或氢氧化物。从图 7d—f 可见，浸泡后的外表面氟化学转化涂层厚度由 $(2.23\pm 0.25)\text{ }\mu\text{m}$ 增加到 $(5.9\pm 0.56)\text{ }\mu\text{m}$ ；从元素分布情况来看，氟元素存在于氟化

学转化涂层的原来位置上，而氧元素分布在氟元素内侧，并逐渐向镁基体扩散。以上涂层厚度测定均采用每组 3 个样品进行测量，涂层厚度范围经测定结果计算得到。

2.6 微弧氧化涂层降解产物分析

从图 8a 可以明显看出，微弧氧化涂层在浸泡过程中会形成大量针片状降解产物，降解产物的形成填充涂层的孔隙，使原本疏松、多孔的涂层变得致密。图 8b 所示，降解产物的组成元素包括镁、氧、磷和碳。推断降解产物的主要成分为磷酸镁和氧化镁。

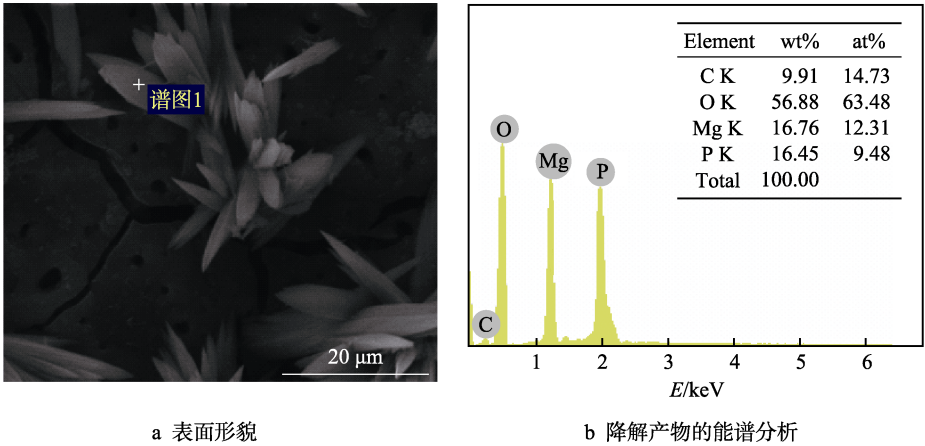


图 8 微弧氧化涂层处理多孔镁浸泡 21 d 后的表面形貌和降解产物的能谱分析

Fig.8 Surface morphology (a) and energy spectrum analysis (b) of degradation products on porous magnesium with MAO coating after 21 days immersion

3 分析讨论

本文选择两种防护性能较好的涂层处理方法来对多孔镁进行表面涂层处理,以期提高多孔镁的耐腐蚀性能,降低其降解速率。基于两种涂层的形成机制不同,对比两种涂层降解前后的表面和截面形貌、多孔结构中孔隙内的表面和截面形貌,以及相应的降解速率,来筛选更适宜于应用到骨缺损修复的多孔镁的表面防护涂层。微弧氧化法制备的涂层源于初生的氧化膜被高压击穿形成弧光放电,弧光形成的瞬间产生高温高压使局部氧化膜熔融,电解液将热量带走,局部氧化膜凝固,形成孔洞,反应循环往复进行,会形成多孔的涂层结构^[19]。研究结果显示,微弧氧化涂层的厚度较大,涂层中存在大量微孔,且微孔多为贯穿孔。涂层的组成元素为镁、磷和氧,涂层可以完整地覆盖多孔镁的孔隙结构中。而氟化学转化涂层的形成过程是镁基体与酸反应产生氢气并通过涂层逸出所致^[20]。研究结果显示,氟化学转化涂层厚度较小,涂层相对致密,但涂层中仍有少量孔隙存在。前期研究结果表明^[14],氟化学转化涂层的厚度主要由处理时间决定,但当处理时间达到 24 h 时,涂层的厚度趋于稳定,达到 2.5 μm 。因此,本文选择处理 24 h 作为多孔镁的处理时间参数。

两种涂层处理多孔镁的降解性能研究结果表明,氟化学转化涂层因其良好的涂层致密性,初期对多孔镁基体的防护作用明显,随着浸泡时间的延长,由于涂层的厚度较小,浸泡介质可逐渐渗透进入基体,以及防护涂层逐渐降解,从而使涂层的防护作用逐渐降低。微弧氧化涂层呈多孔结构,部分孔隙贯穿分布,浸泡介质易于穿过孔隙,到达基体,初期对多孔镁基体的防护作用较差,随着基体的不断降解,孔隙会被生成的降解产物所堵塞,起到封孔的作用,因此,浸泡后期涂层对多孔镁的防护作用愈加明显。对比两种涂层处理的多孔镁浸泡过程中浸泡介质的 pH 值可以看出,微弧氧化涂层处理的多孔镁虽然初期降解速率较快,但降解过程中的降解速率相对稳定,在整个浸泡周期内,浸泡介质的 pH 值保持在一个相对稳定的区间(8.5~9.5),该区间是有利于成骨的环境区间^[21],因此,该 pH 范围的浸提液也不会对周围组织造成明显的毒性反应。随着浸泡时间的延长,微弧氧化涂层处理的多孔镁的降解速率呈降低趋势。而氟化学转化涂层处理的多孔镁在初期降解速率较慢,随后降解速率升高,浸泡介质的 pH 值为 8~10。有研究表明^[22],当 pH 值达到 10 时会对细胞造成明显毒性,因此氟化学转化涂层处理的多孔镁的后期生物安全性低于微弧氧化涂层。此外,又对两种涂层处理的多孔镁降解后的形貌进行分析。

经涂层处理的多孔镁在模拟体液中浸泡 21 d 后,微弧氧化涂层表面沉积了大量的降解产物,降解产物的微观形貌为针状结构,对涂层截面进行观察可见,

涂层中原有的微孔被大量针状降解产物堵塞,涂层变得相对致密。而氟化学转化涂层表面未见明显的降解产物沉积,表面出现大量龟裂,从元素分布情况来看,氟元素存在于原氟化学转化涂层的位置,而氧元素逐渐向镁基体扩散。这种金属基体向金属氢氧化物和氧化物的转化,可能是导致氟涂层浸泡后在干燥和真空条件下发生龟裂的原因。这种氟化学转化涂层的降解过程与前期研究结果^[23]规律一致。同样的龟裂也发生在浸泡后的微弧氧化涂层中,但这种龟裂现象是干燥过程中产生的,这种裂纹不会出现在多孔镁浸泡过程中,因此不会影响涂层对多孔镁的防护性能。浸泡一段时间后,两种涂层的厚度均明显增加,表明浸泡介质已渗透涂层并进入基体,导致基体降解。但未发现明显的点蚀现象,以均匀腐蚀为主,降解较为缓和。由于实验采用的浸泡介质是不含钙和镁的模拟体液,因此,没有发现大量的钙、磷产物的形成。但根据无机盐晶体析出理论,如果浸泡介质中有钙的存在,会在多孔镁周围 pH 值升高的情况下形成钙、磷盐的产物,其将会诱导新生骨的形成,促进骨组织愈合。前期关于氟化学转化涂层处理多孔镁在动物体内对骨组织修复影响方面的研究结果证实,氟涂层处理的多孔镁具有良好的体内生物相容性和一定的骨诱导作用,但经氟化学转化涂层处理的多孔镁植入动物体内 1 个月后的降解速率仍较快,新生骨组织长入速率明显低于多孔镁支架的降解速率^[24]。因此,亟待寻求一种降解速率更慢,且具有良好生物相容性的涂层技术应用于多孔镁的表面防护,来实现多孔镁降解与骨组织修复相匹配的理想目标。具有微弧氧化涂层的多孔镁的初期降解速率快于氟化学转化涂层处理,源于涂层结构中存在大量孔隙,但降解产生的碱性没有达到对骨组织产生毒性的范围。而且这种孔隙可以通过后期处理加以控制,包括微弧氧化后再进行水热处理来实现封孔,从而进一步降低多孔镁的初期降解速率^[25]。

4 结论

1) 采用激光打孔的方法制备了多孔镁合金实验材料。

2) 在多孔镁合金表面制备了微弧氧化和氟化学转化两种防护涂层,两种涂层技术在多孔镁合金表面制备的涂层均能满足对基体的全方位防护,孔隙内涂层也较完整。

3) 经两种防护涂层处理的多孔镁合金的耐腐蚀性能得到很大提高,多孔镁基体降解呈均匀降解模式。微弧氧化涂层原本呈现的多孔结构,经浸泡后,被大量针状降解产物填充、覆盖,从而提高了微弧氧化涂层对基体的防护。

4) 对比两种涂层处理技术对多孔镁合金的防护作用,微弧氧化涂层技术处理的多孔镁合金更适用于骨科填充材料的应用。

参考文献:

- [1] PERRY C R. Bone repair techniques, bone graft, and bone graft substitutes[J]. Clin orthop relat res, 1999, 360: 71.
- [2] DAMIEN C J, PARSONS J R. Bone graft and bone graft substitutes: A review of current technology and applications[J]. J appl biomater, 1991, 2: 187.
- [3] ZHU X D, WEN H B, CUI F Z. Microstructural features of non-union of human humeral shaft fracture[J]. J struct biol, 1997, 119(3): 239.
- [4] WEN H B, CUI F Z, FENG Q L, et al. Microstructural investigation of the early external callus after diaphyseal fractures of human long bone[J]. J struct biol, 1995, 114: 115.
- [5] 师昌绪. 材料科学技术百科全书, 生物医学材料分支[M]. 北京: 中国大百科全书出版社, 1995.
- [6] 俞耀庭. 生物医用材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.
- [7] HAWKE D, ALBRIGHT D L. A phosphate-permanganate conversion coating for magnesium[J]. Met finish, 1995, 93(10): 34.
- [8] GONZALEZ-NUNEZ M A, NUNEZ-LOPEZ C A, SKELDON P, et al. A non-chromate conversion coating for magnesium alloys and magnesium-based metal matrix composites[J]. Corros sci, 1995, 37(11): 1763.
- [9] DABALÀ M, BRUNELLI K, NAPOLITANI E, et al. Cerium-based chemical conversion coating on AZ63 magnesium alloy[J]. Surf coat tech, 2003, 172(2-3): 227.
- [10] RUDD A L, BRESLIN C B, MANSFELD F. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium[J]. Corros sci, 2000, 42(2): 275.
- [11] 弗斯曼 D B. 磷化与金属预处理[M]. 侯钧达, 吴哲, 译. 北京: 国防工业出版社, 1989.
- [12] 吴纯素. 化学转化膜[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [13] YAN Ting-ting, TAN Li-li, ZHANG Bing-chun, et al. Fluoride conversion coating on biodegradable AZ31B magnesium alloy[J]. J mater sci tech, 2014, 30(7): 666.
- [14] YAN Ting-ting, TAN Li-li, XIONG Dang-sheng, et al. Fluoride treatment and in vitro corrosion behavior of an AZ31B magnesium alloy[J]. Mater sci eng C, 2010, 30(5): 740.
- [15] WANG Qiang, TAN Li-li, YANG Ke. Cytocompatibility and Hemolysis of AZ31B magnesium alloy with Si-containing coating[J]. J mater sci tech, 2015, 31(8): 845.
- [16] HAN Jun-jie, WAN Peng, SUN Yu, et al. Fabrication and evaluation of a bioactive Sr-Ca-P contained micro-arc oxidation coating on magnesium strontium alloy for bone repair application[J]. J mater sci tech, 2016, 32(3): 233.
- [17] 耿芳. 骨组织工程用镁支架材料的研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2008.
- [18] GUO Xing-hua, GUO Quan-zhong, DU Ke-qin, et al. Study of filiform corrosion inhibition by a compact plasma electrolytic oxidation film on a AZ31 Mg alloy[J]. RSC adv, 2016, 6: 39053.
- [19] 祝晓文, 韩建民, 崔世海. 铝、镁合金微弧氧化技术研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(3): 366.
- [20] VERDIER S, LAAK N V, DELALANDE S, et al. The surface reactivity of a magnesium-aluminium alloy in acidic fluoride solutions studied by electrochemical techniques and XPS[J]. Appl surf sci, 2004, 235(4): 513.
- [21] LIU W L, WANG T, PAN H B, et al. Akermanite used as an alkaline biodegradable implants for the treatment of osteoporotic bone defect[J]. Bioact mater, 2016, 1(2): 151.
- [22] 李红龙. 镁基心血管支架材料表面改性及降解微环境研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [23] LI Q, ZHU P P, CHEN S S, et al. In vitro study on degradation of AZ31B magnesium alloy with fluoride conversion coating[J]. Mater tech, 2017, 32(7): 409.
- [24] YU W L, ZHAO H K, DING Z Y, et al. In vitro and in vivo evaluation of MgF₂ coated AZ31 magnesium alloy-porous scaffolds for bone regeneration[J]. Colloid surface B, 2017, 149: 330.
- [25] YAO Zhong-ping, XIA Qi-xing, CHANG Li-min, et al. Structure and properties of compound coatings on Mg alloys by micro-arc oxidation/hydrothermal treatment[J]. J alloy compound, 2015, 633(5): 435.