

骨植入镁合金表面缓蚀剂覆载的微弧氧化/PLGA 复合涂层的制备与表征

石梦佳¹, 李伟杰¹, 马小爽¹, 朱世杰^{1,2}, 关绍康^{1,2}

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001;

2. 河南省先进镁合金重点实验室, 郑州 450002)

摘要: **目的** 在可降解镁合金表面制备缓蚀剂覆载的微弧氧化/聚乳酸-羟基乙酸 (PLGA) 复合涂层, 提高其耐蚀性。 **方法** 首先利用微弧氧化技术在镁合金表面制备出适合复合缓蚀剂涂层的微弧氧化 (Micro-Arc Oxidation, MAO) 涂层, 之后在微弧氧化多孔涂层上浸涂 PLGA-缓蚀剂涂层, 得到复合涂层, 缓蚀剂选择天然植物提取物姜黄素 (Curcumin, Cur)。利用 SEM&EDS、FTIR 和 AFM 等实验对涂层形貌、成分及结构进行分析, 通过电化学测试、体外浸泡实验评价涂层的耐蚀性能。 **结果** FTIR 结果表明 Cur 可成功覆载在涂层中, 且不与 PLGA 发生反应。电化学测试和体外浸泡实验表明 MAO/PLGA-Cur 涂层能有效提高镁合金的耐蚀性。动电位极化曲线显示 MAO/PLGA-Cur 涂覆样品的腐蚀电流密度比基体下降了 3 个数量级, 浸泡 14 d 的质量损失比基体下降 62.04%, 比未覆载的样品减少 26.63%。 **结论** MAO 时间为 10 min 为最合适复合缓蚀剂涂层的参数。Cur 作为缓蚀剂的最佳添加量为 0.12%, PLGA 的最佳添加量为 12%, 最佳浸涂角度为 0°。

关键词: 可降解镁合金; 骨植入; 微弧氧化; 缓蚀剂; PLGA; 姜黄素; 耐蚀性; 复合涂层

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)02-0030-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.02.004

Preparation and Characterization of Corrosion Inhibitor-loaded Micro-arc Oxidation/PLGA Composite Coating on Biodegradable Magnesium Alloy

SHI Meng-jia¹, LI Wei-jie¹, MA Xiao-shuang¹, ZHU Shi-jie^{1,2}, GUAN Shao-kang^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Henan Key Laboratory of Advanced Magnesium Alloy, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT: This work aims to control the degradation rate of biodegradable Mg by preparing corrosion inhibitor-loaded

收稿日期: 2020-12-25; 修订日期: 2021-01-25

Received: 2020-12-25; Revised: 2021-01-25

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFC1106703)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Project (2018YFC1106703)

作者简介: 石梦佳 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: SHI Meng-jia (1995—), Female, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 朱世杰 (1966—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为生物材料及器件的表面改性。邮箱: zhusj@zzu.edu.cn

Corresponding author: ZHU Shi-jie (1966—), Male, Doctor, Professor, Research focus: biological materials and surface engineering. E-mail: zhusj@zzu.edu.cn

引文格式: 石梦佳, 李伟杰, 马小爽, 等. 骨植入镁合金表面缓蚀剂覆载的微弧氧化/PLGA 复合涂层的制备与表征[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 30-38.

SHI Meng-jia, LI Wei-jie, MA Xiao-shuang, et al. Preparation and characterization of corrosion inhibitor-loaded micro-arc oxidation/PLGA composite coating on biodegradable magnesium alloy[J]. Surface technology, 2021, 50(2): 30-38.

micro-arc oxidation/PLGA composite coating. The composite coating was prepared by means of micro-arc oxidation and dipping coating. Natural plant extract curcumin (Cur) was selected as the corrosion inhibitor. First, the MAO coating suitable for the composite corrosion inhibitor coating was prepared by the micro-arc oxidation technology, and then the PLGA-corrosion inhibitor coating was prepared on the micro-arc oxidation layer by the dipping coating to obtain the composite coating. SEM&EDS, AFM, and FTIR experiments were employed to analyze the microstructure and compositions of the coating. The corrosion resistance of the coating was evaluated through electrochemical tests and immersion tests in vitro. FTIR results showed that Cur was successfully loaded in the coating and did not react with PLGA. Electrochemical and immersion experiments in vitro showed the coatings effectively improve the corrosion resistance of magnesium alloy substrate. The results of potentiodynamic polarization tests turned out that the corrosion current density of MAO/PLGA-Cur coating was three orders of magnitude lower than that of the Mg substrate. The results of the immersion experiments in vitro indicated that the weight loss of the MAO/PLGA-Cur coating was reduced 62.04% and 26.63% when compared with the substrate and coating without Cur after 14 days of immersion respectively. The optimized parameter of micro-arc oxidation time was 10 min. The coating showed the best performance when the concentration of Cur was 0.12wt.%, the concentration of PLGA was 12wt.%, and the dipping coating process was 0 degrees.

KEY WORDS: biodegradable magnesium alloy; bone implantation; micro-arc oxidation; corrosion inhibitor; PLGA; curcumin; corrosion resistance; composite coating

由于镁合金具有可降解性、与骨骼相近的力学性能、良好的生物相容性、骨诱导性等优点而成为可降解金属骨植入物领域的潜力材料^[1-3]。但由于镁合金在含氯离子的生理环境中降解速率过快并伴随着严重的析氢反应,对细胞的新陈代谢产生影响,易引发炎症反应等问题,不能完全满足服役要求^[4-5]。因此,解决镁合金耐蚀性差的问题,成为骨植入镁合金研究的关键^[6]。微弧氧化(MAO)自 20 世纪起就开始应用于镁合金的表面处理^[7]。MAO 既可以在一定程度上提高镁合金植入初期的耐蚀性,又可以促进植入物周围新骨的形成^[8-10]。但是 MAO 涂层破坏后,镁合金的降解速率会大大增加,无法作为单独涂层来使用^[10]。

近年来,生物用可降解镁合金缓蚀剂成为新的研究热点^[11-13]。有学者将缓蚀剂技术和 MAO 技术结合使用以提高镁合金的耐蚀性。在 MAO 表面覆载缓蚀剂的涂层能减少 MAO 涂层的微孔和裂纹,同时 MAO 涂层能提高缓蚀剂涂层与基体的嵌合力。将缓蚀剂覆载在分子涂层中能增加涂层的耐蚀性,改变分子涂层依靠厚度来提高抗腐蚀性能的缺点。Li 等^[14]在 AZ31 表面制备 MAO 层并通过真空浸涂法覆载缓蚀剂,最后喷涂环氧树脂,结果表明,该复合涂层显著提高了 AZ31 合金的耐蚀性。

姜黄素(Curcumin, Cur)是在姜黄中分离出来的一种多酚类化合物,能减轻炎症反应并保护软骨组织,应用于骨植入镁合金涂层中具有显著优势^[15-16]。Cur 可以跟 Zn^{2+} 、 Y^{3+} 等金属离子络合,形成难溶络合物^[17]。同时笔者所在课题组的前期研究表明, Cur 有降低镁合金腐蚀速率的作用。但是 Cur 不溶于水,生物利用度低,将 Cur 直接用于骨植入涂层存在困难^[18]。关于 PLGA 和 Cur 联合使用的研究颇多。一

方面, PLGA 可以增加 Cur 的溶解性、生物利用度和生物性能^[19]; 另一方面, PLGA 作为一种具有成膜性的生物可降解材料,被广泛应用于可降解镁合金涂层领域。本实验设计以 PLGA 承载 Cur, 制备 PLGA-Cur 涂层, 并与 MAO 涂层复合来进一步提高镁合金的耐蚀性。

1 试验

1.1 试样制备

基体试样制备。使用 Mg-Zn-Y-Nd-Zr^[20] 挤压棒材为原料, 切割成 $\phi 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的圆柱体试样, 打磨抛光, 超声清洗, 吹干, 除工作面外其余面用硅胶封装, 干燥后备用。

微弧氧化涂层(MAO)制备。将磷酸钠 54 g/L、氢氧化钠 2 g/L 和丙三醇 6 mL/L 依次溶于去离子水中配制电解液。使用微弧氧化电压为 230 V, 占空比为 15%, 制备微弧氧化涂层。

缓蚀剂涂层(PLGA-Cur)制备。将质量分数为 4% 的 PLGA ($M_w=10\ 000$) 溶于二氧六环溶液中, 充分搅拌。将不同质量分数的 Cur 溶于含有 PLGA 的溶液中, 避光搅拌备用。基体试样通过浸涂法, 在表面制备 PLGA-Cur 涂层。浸涂后的试样水平放置并避光干燥。

复合涂层(MAO/PLGA-Cur)制备。在 MAO 涂层试样表面采用浸涂法复合 PLGA-Cur 层。浸涂溶液制备步骤和浸涂后试样的处理方法与 PLGA-Cur 涂层相同。在优化复合涂层制备工艺时涉及浸涂角度参数的改变, 浸涂角度指试样工作面与水平面所呈的角度, 如图 1 所示。

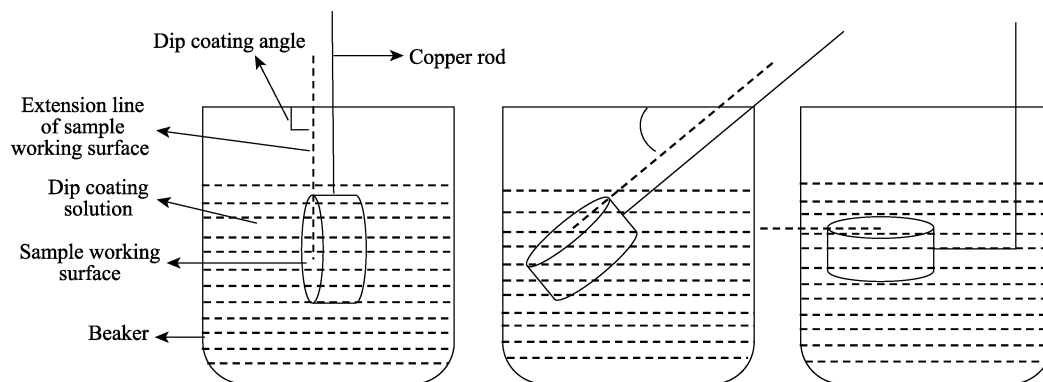


图1 浸涂角度优化工艺示意图

Fig.1 Schematic diagram of dipping angles optimization process

1.2 组织观察和性能分析

采用扫描电子显微镜 (FEI Quanta 200) 对涂层试样表面进行形貌观察, 并使用能谱散射仪 (EDS) 分析涂层表面成分。

采用 RST5200F 电化学工作站探究试样的电化腐蚀行为。测试采用三电极模式, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 待测试样为工作电极。测量动电位极化曲线时, 扫描速率为 1 mV/s , 扫描时间为 1200 s , 通过 Tafel 直线外推法对动电位极化曲线进行拟合, 获得腐蚀电流密度 (J) 和腐蚀电位 (E)。交流阻抗谱 (EIS) 测试频率范围为 $10\,000 \sim 0.01 \text{ Hz}$, 扫描方向从高频到低频, 交流振幅为 5 mV 。通过体外浸泡实验获得质量损失和浸泡后试样表面形貌, 分析涂层对基体耐蚀性能的影响。腐蚀介质选择模拟体液 (SBF), 其配方为: 7.996 g/L NaCl , $0.350 \text{ g/L NaHCO}_3$, 0.224 g/L KCl , $0.228 \text{ g/L K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $0.305 \text{ g/L MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 39 mL/L HCl (1 mol/L), 0.278 g/L CaCl_2 , $0.071 \text{ g/L Na}_2\text{SO}_4$, 6.057 g/L Tris 。用硅胶封装试样, 只暴露有涂层的一面, 完全干燥后称量。将试样放入 20 mL SBF 中浸泡, 恒温 37°C , 每隔 3 天换 1 次模拟体液。取出浸泡后的试样并使用铬酸清洗, 充分干燥后称量。质量损失为硅胶封装干燥后的质量与铬酸清洗干燥后的质量之差。

采用 LabRAM HR Evolution 原子力显微镜对试样表面粗糙度进行表征。采用 Thermo Scientific Nicolet 6700 红外光谱仪检测不同涂层、Cur 和 PLGA 的特征吸收峰。

2 复合涂层制备工艺优化

2.1 微弧氧化 (MAO) 涂层参数优化

微弧氧化 5、10、15 min 时获得的涂层表面形貌如图 2 所示。从图 2 中可以明显观察到, 随着时间的增加, MAO 涂层表面的微孔尺寸逐渐变大, 数量增多。MAO 初期, 基体表面形成一层较薄的阳极氧化膜, 此时的成膜速度较慢。当电压达到击穿电压时, 膜层在击穿过程中产生大量的气体, 气体溢出过程中造成放电通道不能完全愈合, 从而造成表面呈现多孔的状态^[21-22]。随着 MAO 时间的增加, 表面涂层增厚, 需要更大的能量来击穿已有的表面涂层, 此时的放电较为剧烈, 火花变大, 微孔放电通道增大, 所以形成的涂层表面微孔尺寸变大^[23]。MAO 涂层作为基体和缓蚀剂的“连接”层应具备承载较多缓蚀剂的能力, 表面微孔太少、太小时, 承载缓蚀剂的能力弱; 表面微孔太多、太大时, 复合涂层制备难度增加。所以选择实验时间 10 min 作为 MAO 涂层的参数。

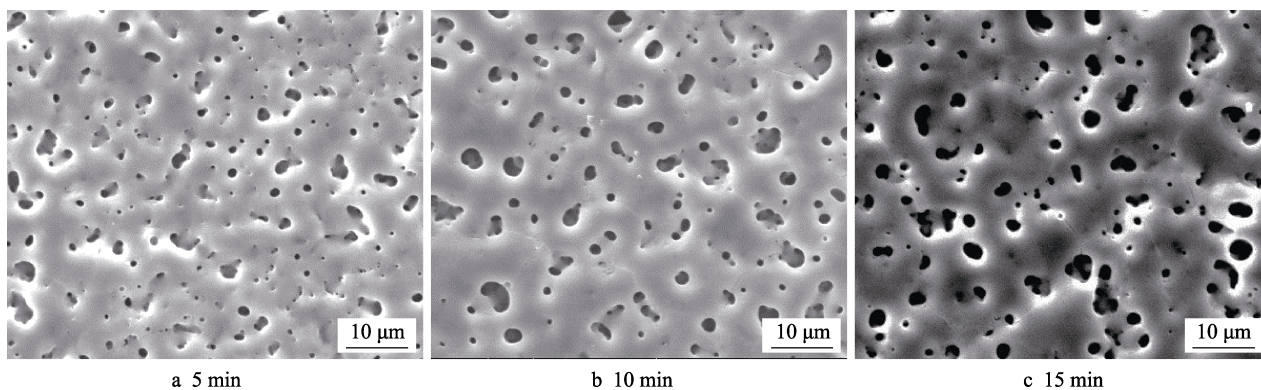


图2 微弧氧化不同时间涂层 SEM 形貌

Fig.2 Micro-arc oxidation coatings SEM at different time

图 3 是不同微弧氧化时间涂层在 SBF 中的交流阻抗谱和动电位极化曲线。表 1 为动电位极化曲线拟合结果。从 EIS 中看出,随着 MAO 实验时间的增加,低频阻抗值增大,且都大于基体的阻抗值。从动电位极化曲线及其拟合结果可以看出,MAO 涂层的腐蚀

电流密度比基体的腐蚀电流密度要小,下降 1 个数量级。综上,微弧氧化 10 min 所得的涂层既有承载缓蚀剂的良好能力,又有一定的耐蚀性能,因此选择微弧氧化时间为 10 min。

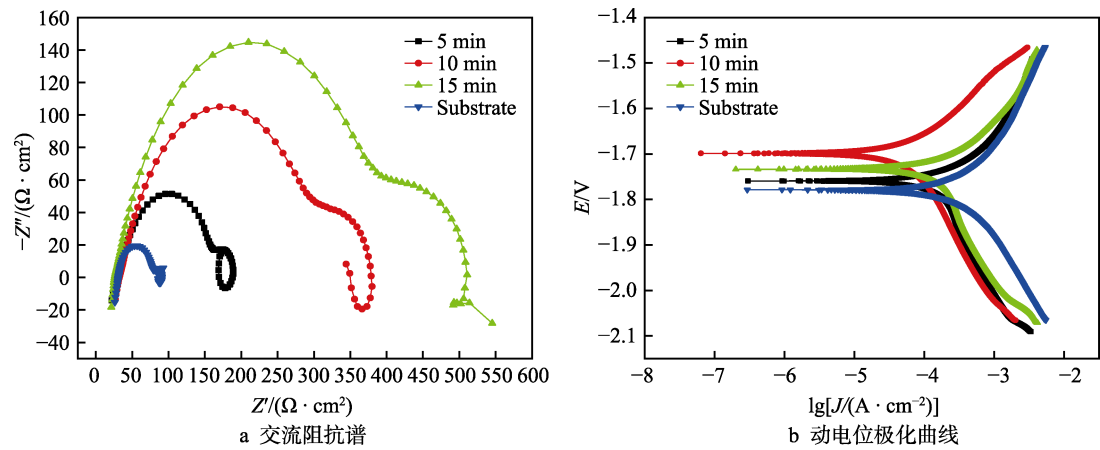


图 3 不同微弧氧化时间涂层的交流阻抗谱和动电位极化曲线
Fig.3 EIS (a) and potentiodynamic polarization curves (b) of coatings with different micro-arc oxidation time

表 1 不同微弧氧化时间涂层的动电位极化曲线拟合结果
Tab.1 Potentiodynamic polarization curves fitting results of coatings with different micro-arc oxidation time

Time/min	$J/(\times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E/V
5	8.17	-1.76
10	2.19	-1.69
15	7.66	-1.73
Substrate	10.00	-1.77

2.2 PLGA-缓蚀剂 (PLGA-Cur) 涂层参数优化

按照 1.1 节中所述步骤,在 Cur 质量分数为 0%、0.04%、0.08%、0.12%、0.16%、0.28%、0.4% 的溶液中制备出 PLGA-Cur 涂层,溶液中 PLGA 的质量分数

为 4%。图 4 是涂层在 SBF 中的交流阻抗谱和动电位极化曲线。表 2 为动电位极化曲线的拟合结果。从 EIS 曲线来看,随着 Cur 质量分数的增加,低频阻抗值先增加后减小,在 Cur 质量分数为 0.12% 时出现极点。从动电位极化曲线拟合结果来看,PLGA-Cur 涂层的腐蚀电流密度都为 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,在 Cur 质量分数为 0.12% 时达到最小。EIS 测试结果与动电位极化测试结果相符,对于 PLGA-缓蚀剂涂层的耐蚀性会随着 Cur 质量分数的增加先增加后减小,在 Cur 质量分数为 0.12% 时显示出最优越的耐蚀性,所以选择 Cur 质量分数为 0.12% 作为浸涂溶液中 Cur 的浓度参数。Cur 质量分数为 0.04%、0.08%、0.12%、0.16% 时涂层的低频阻抗值大于未加 Cur 的 PLGA 涂层,且腐蚀电流密度小于未加 Cur 的 PLGA 涂层,这表明 Cur 在涂层中起到一定的缓蚀作用。

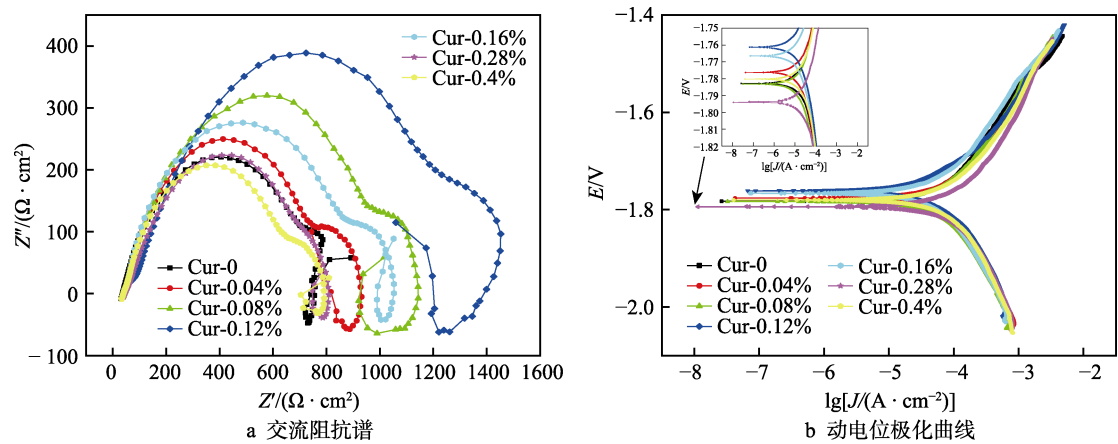


图 4 加入不同浓度姜黄素 PLGA-Cur 涂层的交流阻抗谱和动电位极化曲线
Fig.4 EIS (a) and potentiodynamic polarization curves (b) of PLGA-Cur coatings with different concentrations of Cur

表2 加入不同浓度姜黄素 PLGA-Cur 涂层的动电位极化曲线拟合结果

Tab.2 Potentiodynamic polarization curves fitting results of PLGA-Cur coatings with different concentrations of Cur

Cur/wt. %	$J/(\times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E/V
0.00	2.82	-1.78
0.04	2.22	-1.77
0.08	1.89	-1.78
0.12	1.78	-1.76
0.16	1.98	-1.77
0.28	3.72	-1.79
0.40	2.97	-1.78

Cur 能够减缓镁合金腐蚀速率存在两方面原因。首先, Cur 可以跟镁合金中电负性较高的金属元素形成难溶络合物, 从而减小合金的电偶腐蚀。此外, Cur 难溶, 一部分可以在 PLGA 帮助下溶解并与合金中的

元素发生反应, 这些难溶物与腐蚀产物形成保护层并附着在合金表面, 以阻止腐蚀介质的进入。Cur 在高浓度时会加速镁合金腐蚀可能归咎于 Cur 使溶液的 pH 发生改变, 不适合 Cur 发挥其缓蚀作用^[17,24]。

2.3 微弧氧化/PLGA-缓蚀剂涂层 (MAO/PLGA-Cur) 的参数优化

2.3.1 浸涂方式的影响

图5表示不同浸涂角度涂层在 SBF 中的交流阻抗谱和动电位极化曲线。表3为动电位极化曲线的拟合结果。浸涂溶液中 PLGA 的质量分数为 4%, Cur 的质量分数为 0.12%。从 EIS 图像可以看出, 浸涂角度为 0°时, 低频阻抗值最大。从动电位极化曲线的拟合结果来看, 浸涂角度为 0°时, 腐蚀电流密度较其他两个参数下降 1 个数量级。

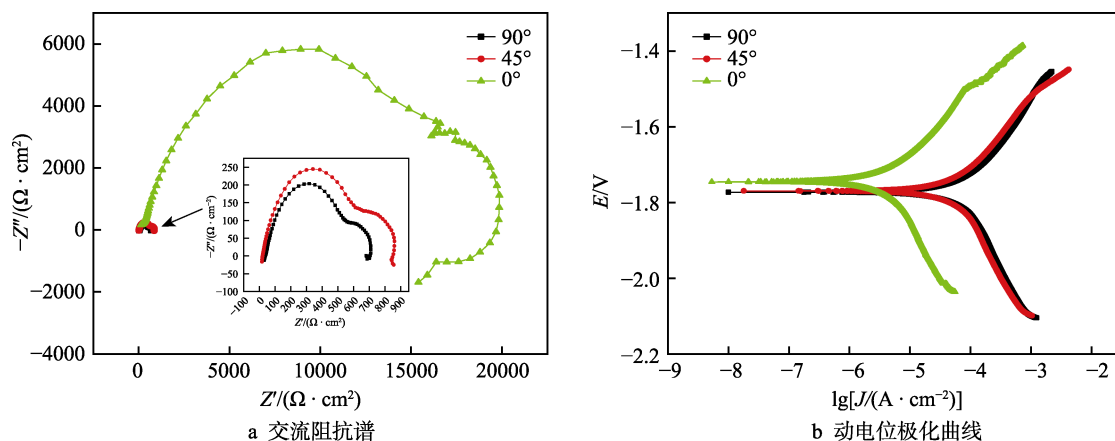


图5 不同浸涂角度的涂层的交流阻抗谱和动电位极化曲线

Fig.5 EIS (a) and potentiodynamic (b) polarization curves of coatings with different angles of dipping coating

表3 不同浸涂角度的涂层的动电位极化曲线拟合结果

Tab.3 Potentiodynamic polarization curves fitting results of dipping coatings with different angles

Angles/(°)	$J/(\times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E/V
90	2.25	-1.77
45	1.11	-1.76
0	0.134	-1.74

图6为不同浸涂角度涂层的 SEM 和 EDS。从图6中可以看出, 90°浸涂时, 涂层表面的微弧氧化孔比较清晰, 而浸涂角度为 45°时, 微弧氧化孔变模糊, 浸涂角度为 0°时, 完全看不到微弧氧化的微孔。EDS 结果分析发现, 浸涂角度为 0°时, Mg 和 P 元素的含量总和比其他 2 个参数有了明显下降, 表明缓蚀剂涂层与 MAO 涂层成功复合, 所以最佳的浸涂角度为 0°。

2.3.2 PLGA 质量分数对复合涂层的影响

为进一步提升复合涂层的耐蚀性, 实验应继续优化 PLGA 的质量分数, 取 4%、8% 和 12%, Cur 的质

量分数为 0.12%。图7表示涂层在 SBF 中的交流阻抗谱和动电位极化曲线。表4为动电位极化曲线的拟合结果。从 EIS 图像可以看出, 低频阻抗值随着 PLGA 质量分数的增加而增加, 特别是当 PLGA 质量分数为 12%时, 低频阻抗值最大。从动电位极化曲线及其拟合结果来看, PLGA 质量分数为 12%时的腐蚀电流密度较其他浓度有了较为明显的降低, 下降到 $6.01 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 。涂层试样最终的腐蚀电流密度比基体的下降 3 个数量级。所以 PLGA 的质量分数选择 12%。

图8为不同质量分数 PLGA 涂层的 SEM 形貌和

表4 不同质量分数 PLGA 涂层的动电位极化曲线拟合结果

PLGA/wt. %	$J/(\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E/V
4	1.34	-1.74
8	2.34	-1.74
12	0.601	-1.67

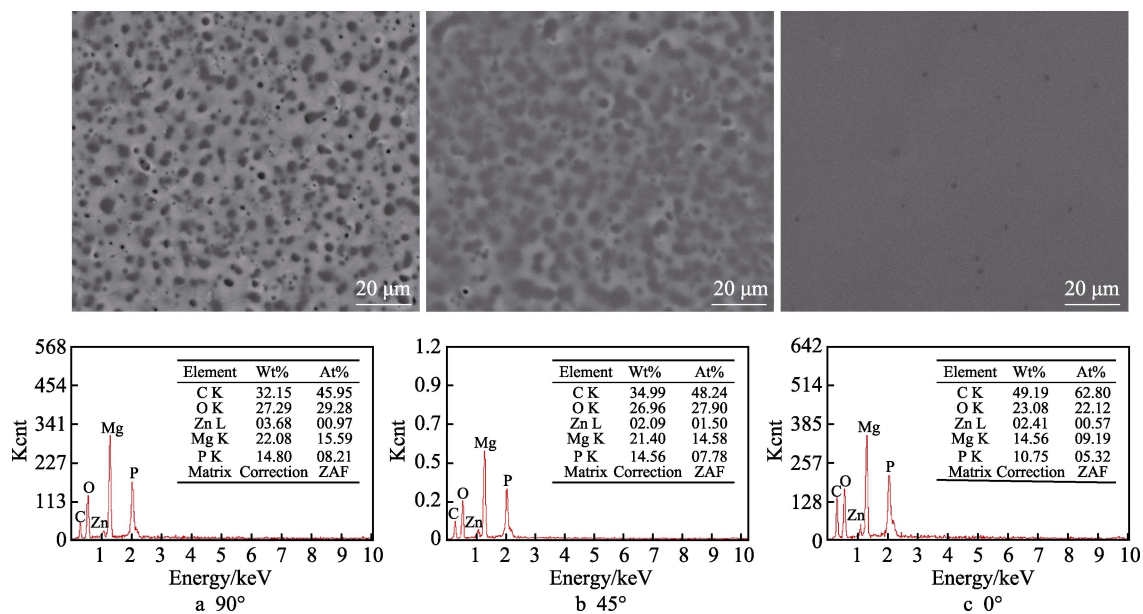


图 6 不同浸涂角度的涂层 SEM 形貌和 EDS 能谱

Fig.6 SEM and EDS of dipping coatings with different angles

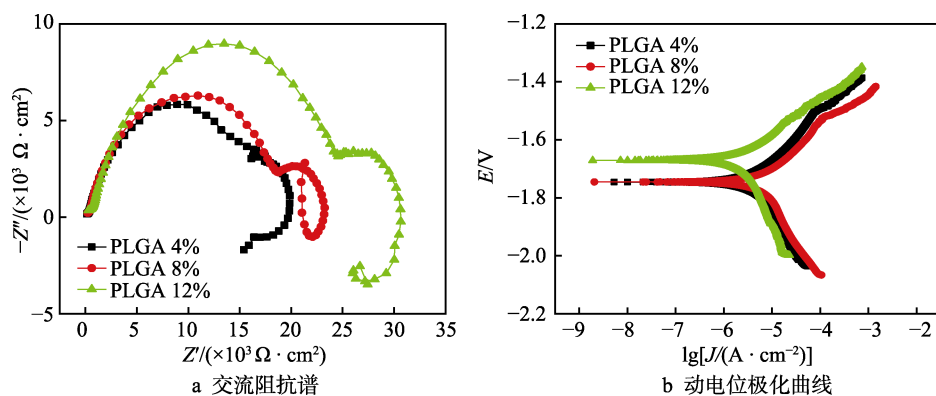


图 7 不同质量分数 PLGA 涂层的交流阻抗谱和动电位极化曲线

Fig.7 EIS (a) and potentiodynamic polarization curves (b) of PLGA coatings with different mass fractions

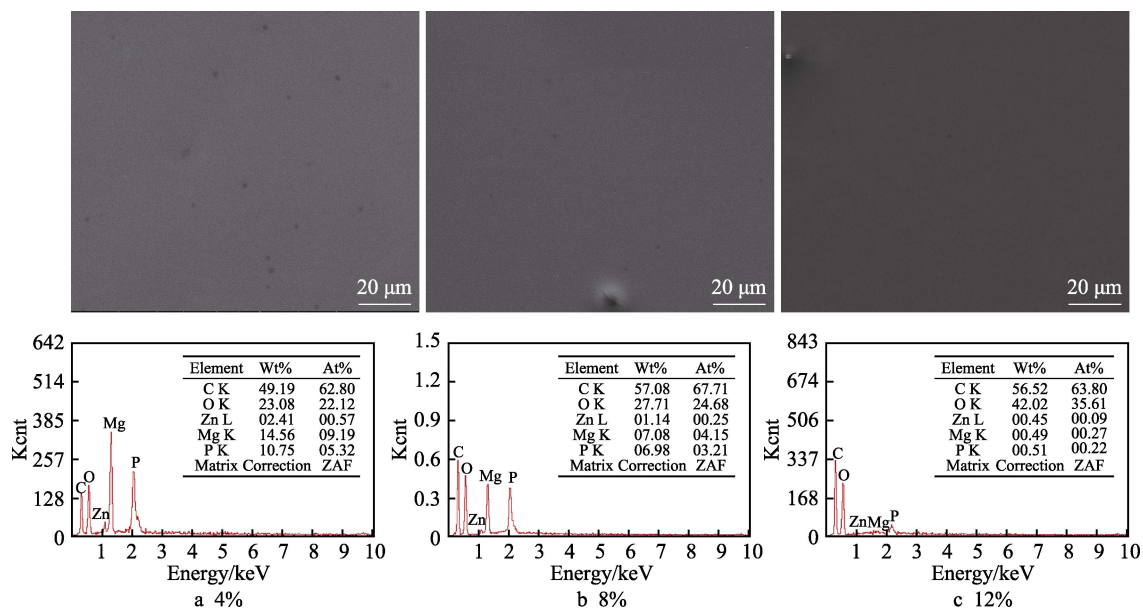


图 8 不同质量分数 PLGA 涂层的 SEM 形貌和 EDS 谱图

Fig.8 SEM and EDS of coatings with different PLGA concentrations

EDS 谱图, 从 SEM 形貌上观察到, 每个浓度的涂层表面都不存在微弧氧化形成的微孔, 涂层表面平整均匀。EDS 结果表明, 涂层表面的 Mg 和 P 元素含量总和随着 PLGA 浓度的增加不断下降。

综上所述, 复合涂层的最佳制备工艺参数为: 微弧氧化 10 min, Cur 质量分数 0.12%, PLGA 质量分数 12%, 浸涂角度 0° 。

3 MAO/PLGA-Cur 涂层表征及分析

MAO/PLGA-Cur 涂层表征中采用最佳工艺制备出 MAO/PLGA-Cur 涂层。为表征 Cur 在复合涂层中所起的作用, 对照组 MAO/PLGA 涂层的制备工艺与 MAO/PLGA-Cur 涂层保持一致。

3.1 涂层 FTIR 实验结果

FTIR 结果如图 9 所示, 与 PLGA 粉末对比, MAO/PLGA 和 MAO/PLGA-Cur 涂层在 2994 cm^{-1} 和 1745 cm^{-1} 处分别出现 PLGA 中 CH_3 变形振动引起的峰和 $\text{C}=\text{O}$ 特征峰。MAO/PLGA-Cur 涂层在 1625 cm^{-1} 处有 $\text{C}=\text{C}$ 引起的吸收峰, 在 1602 cm^{-1} 和 1511 cm^{-1} 处分别有苯环拉伸振动和苯环骨架振动的吸收峰, 在 964 cm^{-1} 处有 $\text{RCH}=\text{CHR}$ (反式) 弯曲振动而产生的

吸收峰。与 Cur 粉末原料进行对照, 可以得出 Cur 成功覆载在复合涂层中。MAO/PLGA-Cur 涂层同时与 PLGA 粉末、Cur 粉末原料比较, 没有出现其他官能团形成的峰, 这说明在涂层制备过程中原料之间没有发生反应。

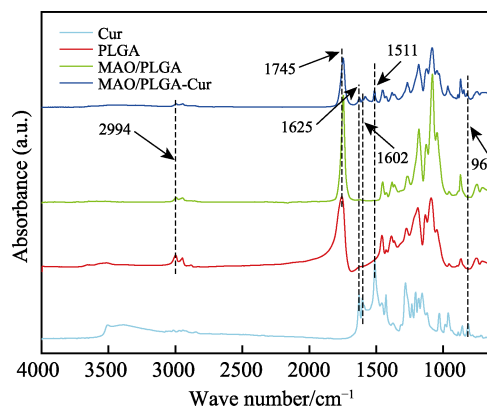


图 9 不同涂层、PLGA 粉末和 Cur 粉末的 FTIR 图
Fig.9 FTIR results of different coatings, PLGA powder and Cur powder

3.2 体外浸泡实验

图 10 为基体、MAO/PLGA 和 MAO/PLGA-Cur

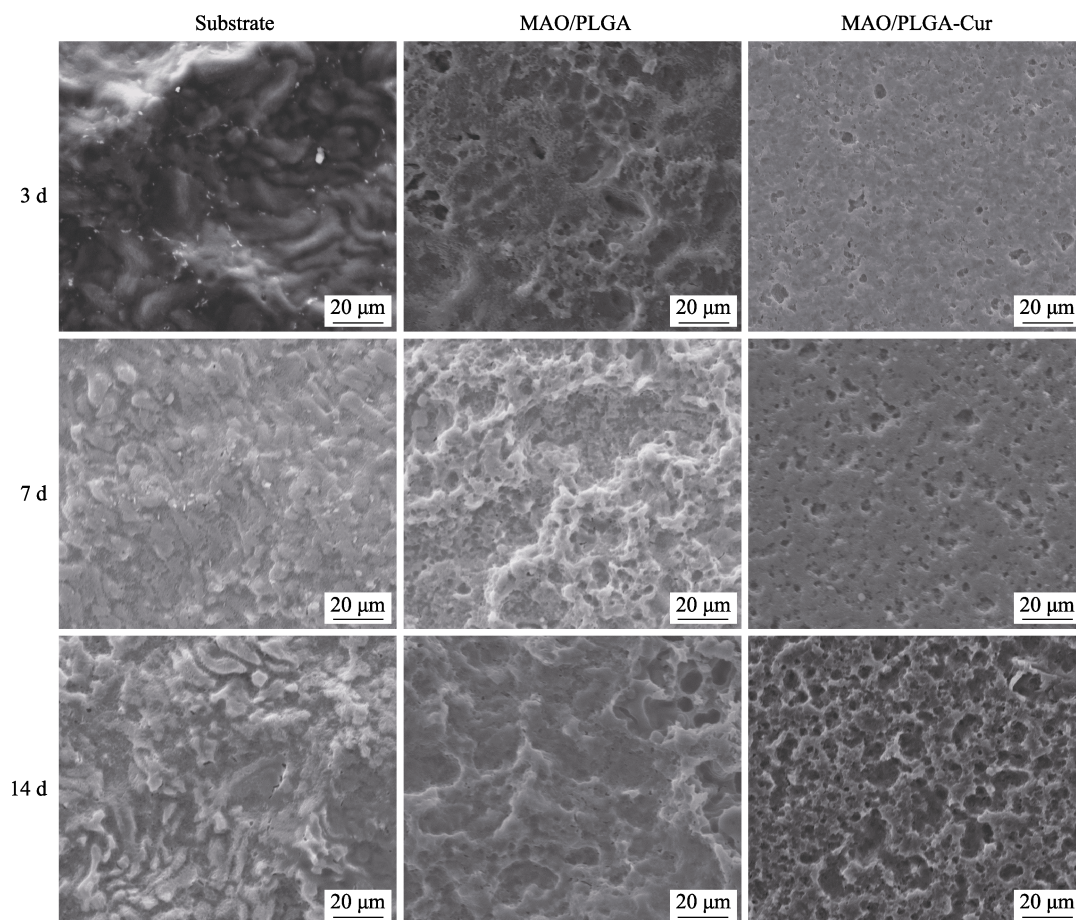


图 10 体外浸泡后去除腐蚀产物的试样
Fig.10 Samples of the corrosion products removed after immersion

涂层在 SBF 中浸泡 3、7、14 d 去除腐蚀产物后的形貌。研究发现，与涂层试样相比，基体形成的腐蚀坑直径更大、更深，且基体形成“长粒”状的腐蚀形貌。而涂层试样形成的腐蚀形貌偏向于“圆形”，这是由于 MAO 层形成的微孔在腐蚀过程中慢慢扩大且加深。缓蚀剂涂层明显比未加缓蚀剂涂层形成的腐蚀坑更小、更均匀，且腐蚀表面比较平坦。其次，缓蚀剂涂层的腐蚀形貌呈现腐蚀坑先增多，之后慢慢扩大的现象。未加缓蚀剂的涂层从腐蚀开始就没有形成与缓蚀剂涂层一样的不连续的孔或者较为平整的表面，并随着浸泡时间的增加，试样表面腐蚀加深，腐蚀形成的“沟壑”扩大。

从图 11 中可以看到，在浸泡 14 d 的过程中，MAO/PLGA 和 MAO/PLGA-Cur 涂层的质量损失都比基体的小，且加入 Cur 涂层的质量损失要小于未加入的涂层。与 MAO/PLGA 涂层相比，MAO/PLGA-Cur 涂层在浸泡 3、7、14 d 时，质量损失分别减少 28.05%、28.57%、26.63%。这表明 Cur 在涂层中充分发挥了缓蚀作用。在浸泡 14 d 时，MAO/PLGA-Cur 涂层试样的质量损失比基体减少 62.04%。

3.3 表面粗糙度和三维形貌测试

图 12 是对不同涂层 AFM 的测试结果。结果显示，

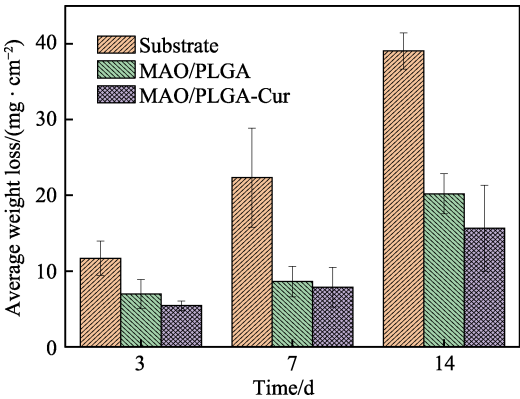


图 11 不同试样浸泡 14 d 过程中的质量损失
Fig.11 Weight loss of different samples during 14 days of immersion

MAO/PLGA 涂层、MAO/PLGA-Cur 涂层都比机械抛光后的 Mg 合金表面平整。随着 Cur 的加入，涂层表面略微变得不平整。由表 5 可知，Cur 的加入虽然使涂层表面的粗糙度增加，但依然处于纳米级别。纳米级的骨植入涂层，表面能较高，对血液的润湿性高，有利于细胞附着和组织愈合，特别是在植入后直接愈合，这是骨整合过程中的重点^[25]。所以，MAO/PLGA-Cur 涂层适合作为骨植入合金的涂层。

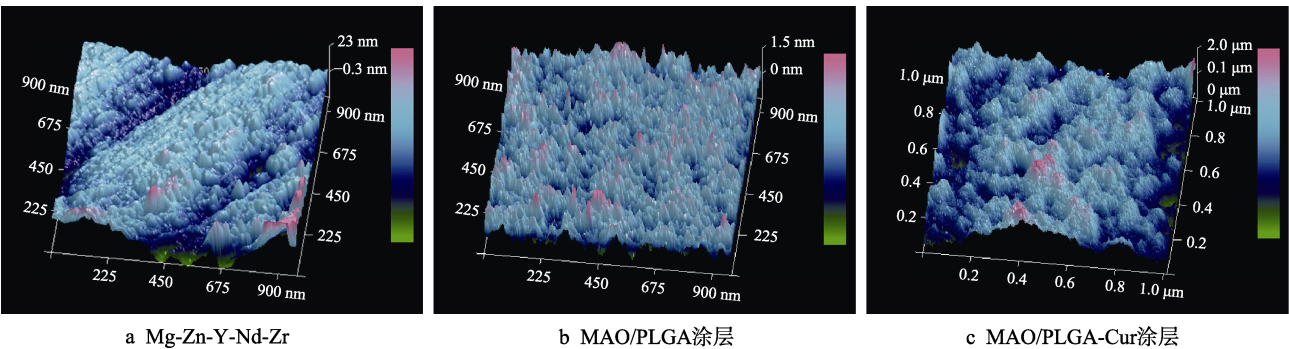


图 12 不同试样的 AFM 图像
Fig.12 AFM of different samples: (a) Mg-Zn-Y-Nd-Zr; (b) MAO/PLGA coating; (c) MAO/PLGA-Cur coating

表 5 不同试样表面的粗糙度值
Tab.5 Surface roughness values of different samples

Samples	Ra/nm	Average deviation/%
Substrate	9.12	22.1
MAO/PLGA	0.38	13.3
MAO/PLGA-Cur	0.44	7.9

4 结论

- 1) 微弧氧化 10 min 是最适合承载缓蚀剂的参数。Cur 的质量分数为 0.12% 时，缓蚀剂涂层的缓蚀效果最佳。
- 2) 复合涂层制备时，最优浸涂角度为 0°，当

- PLGA 质量分数为 12% 时，复合涂层的耐蚀性最强。
- 3) 复合涂层中成功载入 Cur 单体，且未与 PLGA 发生反应。
 - 4) 复合涂层表面未见 MAO 产生的微孔，拥有纳米级别的粗糙度，涂层覆盖完整。

参考文献：

[1] 郑玉峰, 刘嘉宁. 从可降解金属的角度审视医用镁合金的元素选择[J]. 中国材料进展, 2020, 39(2): 92-99. ZHENG Yu-feng, LIU Jia-ning. Element selection of medical magnesium alloys from the perspective of degradable metals[J]. Material China, 2020, 39(2): 92-99.

[2] SONG G. Control of biodegradation of biocompatible

- magnesium alloys[J]. Corrosion science, 2007, 49(4): 1696-1701.
- [3] STAIGER M P, PIETAK A M, HUADMAI J, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review[J]. Biomaterials, 2006, 27(9): 1728-1734.
- [4] WANG Zhan-hui, LI Nan, LI Rui, et al. Biodegradable intestinal stents: A review[J]. Natural science: Materials international, 2014, 24: 423-432.
- [5] LI H, ZHENG Y, QIN L. Progress of biodegradable metals[J]. Progress in natural science: Materials international, 2014, 24(5): 414-422.
- [6] 谢兴文, 黄晋, 李宁, 等. 镁及镁合金植入体在骨科临床中的应用与进展[J]. 中国组织工程研究, 2012, 16(39): 7317-7321.
- XIE Xing-wen, HUANG Jin, LI Ning, et al. Progress of magnesium ions and magnesium alloy implant application in the clinical orthopaedics[J]. Chinese journal of tissue engineering research, 2012, 16(39): 7317-7321.
- [7] 李瑛, 余刚, 刘跃龙, 等. 镁合金的表面处理及其发展趋势[J]. 表面技术, 2003, 32(2): 1-5.
- LI Ying, YU Gang, LIU Yue-long, et al. Surface treatment and development of magnesium alloy[J]. Surface technology, 2003, 32(2): 1-5.
- [8] ZHANG Z, WANG L, ZENG M, et al. Biodegradation behavior of micro-arc oxidation coating on magnesium alloy-from a protein perspective[J]. Bioactive materials, 2020, 5(2): 398-409.
- [9] ZREIQAT H, HOWLETT C R, ZANNETTINO A, et al. Mechanisms of magnesium-stimulated adhesion of osteoblastic cells to commonly used orthopaedic implants[J]. Journal of biomedical materials research, 2002, 62(2): 175-184.
- [10] SANKARA N T S N, PARK I S, LEE M H. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges[J]. Progress in materials science, 2014, 60: 1-71.
- [11] ZHU Y, FREE M L, WOOLLAM R, et al. A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling[J]. Progress in materials science, 2017, 90: 159-223.
- [12] LAMAKA S V, VAGHEFINAZAI B, MEI D, et al. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors[J]. Corrosion science, 2017, 128: 224-240.
- [13] 李伟杰, 苏雅, 吴晶敏, 等. 镁及镁合金缓蚀剂研究现状与展望[J]. 表面技术, 2018, 47(4): 145-152.
- LI Wei-jie, SU Ya, WU Jing-min, et al. Present development and prospect of magnesium and magnesium alloy corrosion inhibitors[J]. Surface technology, 2018, 47(4): 145-152.
- [14] LI Z, YANG W, YU Q, et al. New method for the corrosion resistance of AZ31 Mg alloy with a porous micro-arc oxidation membrane as an ionic corrosion inhibitor container[J]. Langmuir, 2018, 35(5): 1134-1145.
- [15] 张锐, 刘世清. 姜黄素保护关节软骨抑制骨关节炎的作用和机制[J]. 中国组织工程研究, 2015, 19(2): 277-282.
- ZAHNG Rui, LIU Shi-qing. Curcumin prevents against osteoarthritis[J]. Chinese journal of tissue engineering research, 2015, 19(2): 277-282.
- [16] 陈琼, 赵明才, 陈悦, 等. 姜黄素对骨关节炎软骨细胞增殖及分泌 MMP-13, IL-6 的影响[J]. 现代中西医结合杂志, 2013, 22(5): 459-461.
- CHEN Qiong, ZHAO Ming-cai, CHEN Yue, et al. Effect of curcumin on proliferation and secretion of MMP-13 and IL-6 of chondrocyte in osteoarthritis[J]. Modern journal of integrated traditional chinese and western medicine, 2013, 22(5): 459-461.
- [17] 肖冰. 姜黄素与金属离子的相互作用研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2017.
- XIAO Bing. Study on the interaction between curcumin and metal ions[D]. Shihezi: Shihezi University, 2017.
- [18] 余美荣, 蒋福升, 丁志山. 姜黄素的研究进展[J]. 中草药, 2009, 40(5): 828-831.
- YU Mei-rong, JIANG Fu-sheng, DING Zhi-shan. Advances in studies on curcumin[J]. Chinese traditional and herbal drugs, 2009, 40(5): 828-831.
- [19] 张筠. 载有姜黄素的生物可降解膜对增生性玻璃体视网膜病变抑制作用的实验研究[D]. 石家庄: 河北医科大学, 2015.
- ZHANG Yun. Experimental research of a biodegradable sclera plugs containing curcumin for the inhibition of proliferative vitreoretinopathy[D]. Shijiazhuang: Hebei Medical University, 2015.
- [20] WANG J, ZHOU H, WANG L, et al. Microstructure, mechanical properties and deformation mechanisms of an as-cast Mg-Zn-Y-Nd-Zr alloy for stent applications[J]. Journal of materials science & technology, 2019, 35(7): 1211-1217.
- [21] 董凯辉, 宋影伟, 单大勇, 等. 镁合金微弧氧化技术的研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 74-80.
- DONG Kai-hui, SONG Ying-wei, SHAN Da-yong, et al. Research progress of micro-arc oxidation technology on magnesium alloys[J]. Surface technology, 2015, 44(3): 74-80.
- [22] 朱鼎, 章晓波. GZ91K 镁合金含石墨微弧氧化膜层的耐蚀性能[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 53-59.
- ZHU Ding, ZHANG Xiao-bo. Corrosion resistance of graphite-containing micro-arc oxidation coating on GZ91K Magnesium alloy[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 53-59.
- [23] 周恩军. 镁合金骨螺钉微弧氧化/电沉积复合涂层批量制备及表征[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- ZHOU En-jun. Batch fabrication and characterization of micro-arc oxidation electrodeposition composite coatings for magnesium alloy bone screws[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017.
- [24] 刘丹. 基于微弧氧化膜多孔性的镁合金双重自修复涂层的制备及修复机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- LIU Dan. Preparation and mechanism research of duplex self-healing coating of Mg alloy based on the porosity of micro-arc oxidation coating[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [25] DOHAN E D M, COEHIO P G, KANG B, et al. Classification of osseointegrated implant surfaces: Materials, chemistry and topography[J]. Trends in biotechnology, 2010, 28(4): 198-206.