

医用镁合金表面阳极氧化/茶多酚复合转化层耐腐蚀性能研究

李浩^a, 张皓^a, 申孝龙^b, 李栋梁^a, 杨成^a

(攀枝花学院 a.钒钛学院 b.生物与化工学院, 四川 攀枝花 610000)

摘要: **目的** 在 AZ31 镁合金表面制备阳极氧化/茶多酚复合转化层, 解决医用镁合金在植入环境中降解过快、易导致炎症等问题。**方法** 使用阳极氧化法在镁合金表面构建阳极氧化 (Anodization) 层, 之后在阳极氧化层上通过浸泡法制备多酚转化层, 得到复合转化层, 多酚选择表没食子儿茶素没食子酸酯 (EGCG)。通过 SEM、EDS、XRD、FTIR 和 XPS 对转化层的表面形貌、成分结构进行分析, 利用极化曲线、电化学阻抗谱、长期浸泡试验评价转化层的耐腐蚀行为。**结果** 阳极氧化层内层致密, 外层多孔, 主要成分为 MgO 和 MgSiO₃。在阳极氧化层表面构建 EGCG 转化层形成复合层后, 外层孔洞被填补, 且 FTIR 图谱中出现了 EGCG 的特征峰。电化学评价结果显示, 与 AZ31 相比, 复合转化层的自腐蚀电流密度降低了约 2 个数量级, 高频容抗弧半径显著增大, 等效电路模拟后所得极化电阻 (R_p) 为 179.425 kΩ·cm², 远大于裸材。长期浸泡试验结果显示, 复合层可明显控制浸泡过程中溶液 pH 值的增加, 且明显低于其他对照组。浸泡 160 h 后, 表面腐蚀产物最少, 具有良好的耐腐蚀性能。**结论** 采用阳极氧化法和浸泡法在 AZ31 镁合金表面成功制备了阳极氧化/茶多酚复合层, 明显提高了镁基底的耐蚀性能。选用的 EGCG 来源绿色、价格低廉, 且具有抗氧化、抗炎等多重功效, 为医用镁合金表面改性提供了一种新方案。

关键词: 镁合金; 医用材料; 阳极氧化; EGCG; 耐腐蚀能力

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)01-0196-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.01.020

Corrosion Resistance of Anodic Oxidation/Polyphenol Conversion Composite Coating on Biomedical Magnesium Alloy

LI Hao^a, ZHANG Hao^a, SHEN Xiao-long^b, LI Dong-liang^a, YANG Cheng^a

(a. College of Vanadium and Titanium, b. College of Biology and Chemical Engineering, Panzhihua University, Sichuan Panzhihua 610000, China)

ABSTRACT: Magnesium and its alloys are widely regarded as potentially revolutionary orthopaedic implant materials

收稿日期: 2021-11-11; 修订日期: 2022-03-21

Received: 2021-11-11; Revised: 2022-03-21

基金项目: 国家自然科学基金 (52101286); 四川省自然科学基金项目 (2022NSFSC2011); 国家级大学生创新创业训练计划项目 (202011360001)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (52101286); Natural Science Foundation of Sichuan Province (2022NSFSC2011); National College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program (202011360001)

作者简介: 李浩 (2000—), 男, 主要研究方向为镁合金表面改性。

Biography: LI Hao (2000-), Male, Research focus: surface modification of magnesium.

通讯作者: 张皓 (1991—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为医用材料表面改性。

Corresponding author: ZHANG Hao (1991-), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: surface modification of biological materials.

引文格式: 李浩, 张皓, 申孝龙, 等. 医用镁合金表面阳极氧化/茶多酚复合转化层耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(1): 196-205.

LI Hao, ZHANG Hao, SHEN Xiao-long, et al. Corrosion Resistance of Anodic Oxidation/Polyphenol Conversion Composite Coating on Biomedical Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2023, 52(1): 196-205.

due to their biodegradability, good biocompatibility and ideal Young's modulus close to that of natural cortical bone. However, the clinical application of magnesium implants is limited by their high reactivity in the physiological environment. Rapid degradation of magnesium alloys in physiological environments can lead to rapid loss of implant mechanical integrity, large amounts of hydrogen, localized alkaline environments, and enrichment of corrosion products. To address these issues and develop clinically viable magnesium-based bone implants, slowing and controlling the biodegradation rate of magnesium-based bone implants is critical. The work aims to prepare an anodic oxidation/polyphenol conversion composite coating on AZ31 Mg alloy surface to solve the problems such as fast degradation and easy to cause inflammation of medical magnesium alloy in implantation environment.

In this work, an anodic oxidation/polyphenol conversion composite coating was prepared on AZ31 alloy, and its corrosion resistance and was evaluated. Anodic oxidation (OA) coating was prepared by anodization method, then a polyphenol conversion coating was prepared on the OA coating by immersing in EGCG (epigallocatechin gallate) solution, and finally the OA-EGCG composite conversion coating was obtained. The surface morphology and composition structure of the coating were analyzed by SEM, EDS, XRD, FTIR and XPS. The polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy, and long-term immersion test were used to evaluate the corrosion resistance of the composite coating. The results showed that the main components of anodic oxide coating were MgO and MgSiO₃. After the EGCG conversion coating constructed, the porous morphology of the AO coating was filled. The characteristic peaks of EGCG appeared in the FTIR spectrum, indicating the successful construction of the OA-EGCG composite coating. The fitting results of XPS high-resolution images of Mg and O elements on the AZ31-AO-EGCG showed that the EGCG was combined on the AZ31-AO surface by conversion to form an AO-EGCG composite coating. The anodic oxide coating acts as an intermediate layer, which can effectively improve the binding force of the EGCG conversion coating to the substrate. Electrochemical evaluation results showed that the corrosion current density of OA-EGCG coating was reduced about 2 orders of magnitude compared with AZ31. The arc radius of the high-frequency capacitive reactance was significantly increased, and the polarization resistance (R_p) obtained after the equivalent circuit simulation was 179.425 k Ω ·cm², which was much larger than that of the AZ31. After immersion for 160 h, the OA-EGCG composite coating could obviously control the increase of pH value of the solution, and significantly lower than other controls. The corrosion products formed on the AZ31-OA-EGCG was the least. The hydrogen evolution results showed that the AZ31 released about 14 mL/cm² of hydrogen within 160 hours, and the AZ31-AO and AZ31-AO-EGCG sample groups released about 11 mL/cm² and 6 mL/cm² of hydrogen, respectively. This result corresponded to the immersion changes in pH. By combining the anodization and the polyphenol conversion coating, the corrosion resistance of the single anodized coating was improved, and the bonding force of the single polyphenol coating was improved.

The anodic oxidation/tea polyphenol composite coating is successfully prepared on the AZ31 Mg alloy surface by anodic oxidation and immersion methods, which significantly improves the corrosion resistance of the magnesium substrate. The selected EGCG source is green, low in price, and has multiple functions such as anti-oxidation and anti-inflammatory. This study provides a new solution for the surface modification of medical magnesium alloys.

KEY WORDS: magnesium alloy; biomedical material; anodic oxidation; EGCG; corrosion resistance

镁及镁合金由于具备可生物降解性、良好的生物相容性和接近天然皮质骨的理想杨氏模量,被广泛认为是一种具有潜在革命性的骨科植入材料^[1-5]。更重要的是,研究表明,镁基骨植入物植入后释放的镁离子可以促进骨再生,并加速愈合^[6-7]。理想的镁基骨植入物在支撑时间和降解行为层面应该和骨组织愈合的过程相匹配^[8]。然而,限制镁及镁合金临床应用的主要问题是其在生理环境中具有高反应性,由于降解过快导致的机械完整性过快丢失、大量氢气、局部碱性环境以及腐蚀产物的堆积均会对骨组织的修复产生不同程度的负面影响。为了解决这些缺陷,并开

发临床上可行的镁基骨植入物,减缓和控制镁基骨植入物的生物降解速率至关重要。

表面改性层可在早期保护镁基底,减缓镁基底的降解速率,从而减少早期机械损失,以适应现阶段的承重要求。在减缓降解速率的基础上,表面涂层可以为细胞和组织提供稳定的弱碱性表面微环境,以适应细胞粘附和组织生长^[9]。近年来,已有大量关于镁基骨植入物表面改性的研究,如阳极氧化层、仿生矿化沉积钙磷涂层、电沉积涂层和化学转化层等^[10]。其中阳极氧化(AO)是常用的表面处理技术之一,通过电解在金属表面形成一层氧化层,以增强金属的耐腐

蚀性能^[11]。然而,阳极氧化层具有多孔结构,孔隙处容易侵入腐蚀介质,导致保护失效。同时,对于医用骨植入物表面改性,在提高镁基底耐腐蚀能力的基础上,还需要兼顾生物功能。因此,需要通过复合层的构建来改善 AO 层的耐腐蚀能力,并兼顾生物相容性的提高。

近年来,将茶多酚引入骨植入物的表面改性成为研究热点。大量研究表明,多酚化合物具有抗氧化、抗菌、抗炎、降血脂等多种生物活性,这些生物活性主要是来自多酚类物质的氧化能力^[12-13]。其次,将绿茶中的多酚提取物用于钛合金表面改性,该表面能够诱导羟基磷灰石沉积,促进成骨细胞分化和矿化^[14-15]。同时,茶多酚可以与多种金属离子络合,形成稳定的络合物,并覆盖在金属表面,这为构建茶多酚转化层,提高镁基底的耐腐蚀能力提供了理论基础^[16-21]。前期研究表明,在医用镁合金表面构建多酚转化层可有效提高镁基底的耐腐蚀能力^[22]。更重要的是,将茶多酚用于表面改性,可在表面成功引入活性位点(酚羟基和酮基),可用于后续生物功能的修饰^[23-24]。

因此,本研究把阳极氧化和化学转化相结合,在镁合金表面通过阳极氧化制备 OA 层的基础上,采用浸泡法制得 OA-EGCG 复合层,提高镁基底的耐腐蚀能力和生物相容性,为可降解镁基骨植入物表面改性提供了一种新思路。

1 试验

1.1 制备方法

基底样品准备。将 AZ31 镁合金切割为 10 mm×10 mm×1 mm 的方形试样,打磨抛光,清洗干燥备用。AZ31 镁合金的化学成分见表 1。

表 1 AZ31 镁合金的化学成分
Tab.1 Chemical composition of AZ31 Mg alloy
wt. %

Mg	Al	Zn	Mn
95.6	3.2	0.8	0.4

阳极氧化层(AO)制备。电解液由 40 g/L NaOH、30 g/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、90 g/L NaSiO_3 组成,溶液用去离子水配制。试验电源为 WYK-K 系列直流稳压稳流电源,使用阳极氧化电压 70 V 制备阳极氧化层。样品标记为 AZ31-OA。

阳极氧化/多酚复合层(OA-EGCG)制备。将 EGCG 溶解于 Tris 缓冲液(10 mmol/L, pH=8.5)中,得到 1 mg/mL 的 EGCG 转化液。将 AZ31-OA 置于该转化液中,室温下反应 12 h 后取出,超声清洗并干燥后,保存于真空干燥箱中。样品标记为 AZ31-OA-EGCG。制备流程如图 1 所示。

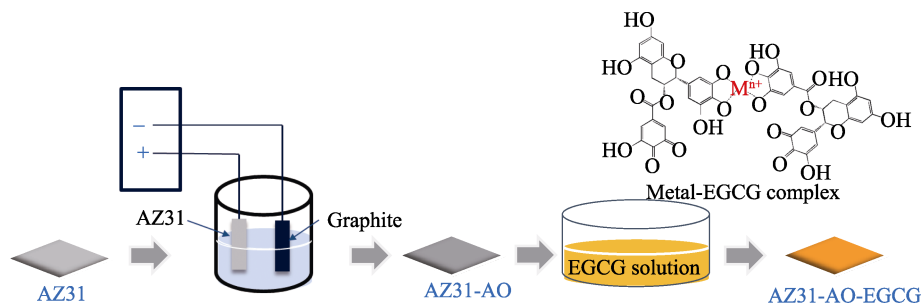


图 1 OA-EGCG 复合层制备流程

Fig.1 Schematic illustration for preparation of OA-EGCG composite coating

1.2 检测与分析

使用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-7401F, JEOL, 日本)对样品表面及截面形貌进行观察,结合 EDS 能谱仪分析样品组成元素。通过 XRD 进行物相分析。采用傅里叶红外分析仪(Nicolet iS50)结合衰减全反射附件,波数范围为 $4\,000\sim 500\text{ cm}^{-1}$,测定样品表面成膜前后表面官能团的变化。通过 X 射线光电子能谱(XPS)测定材料表面的元素组成及元素键合状态,并用 C1s 峰(284.6 eV)的标准结合能校正。使用 3M 胶带对样品表面进行粘揭,直接观察样品表面层的结合情况。

电化学测试包括动电位极化(PDP)和电化学阻抗谱(EIS)。测试在电化学工作站(IM6, Zahner,

德国)上进行,三电极单元组成:样品作为工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极 SCE 为参比电极。使用硅橡胶封装试样,留出带有涂层的表面作为工作电极。电化学测试的腐蚀介质为磷酸盐缓冲液(PBS),测试温度通过水浴锅稳定在 $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。测试开始前,样品在 PBS 中浸泡 10 min,以稳定开路电位(OCP)。动电位极化曲线扫描范围为 $-2.0\sim 1.0\text{ V}$,扫描速率为 1 mV/s 。自腐蚀电位(E_{corr})和自腐蚀电流密度(J_{corr})由 Tafel 外推法确定。电化学阻抗谱(EIS)测试的频率范围为 $10^{-1}\sim 10^5\text{ Hz}$,正弦幅度为 20 mV 。使用相应的等效电路模拟奈奎斯特图,重复测试不少于 3 次。

将样品用环氧树脂密封后浸泡在(37 ± 0.5) $^{\circ}\text{C}$ 的 PBS 缓冲液(pH=7.4)中,每 4 个总表面积为 4 cm^2 的样品浸泡在 160 mL PBS 中作为 1 组,设置 3 组平

行样。浸泡 160 h, 每隔 12 h 使用 PHS-3C pH 计 (Lei-ci, China) 记录溶液的 pH 值, 并观察浸泡后表面形貌。

同样将密封好的测试样品浸泡在 250 mL PBS 中, 样品面积与 PBS 溶液体积比约为 $0.01 \text{ cm}^2/\text{mL}$, 平行样设置 3 组, 每组 4 个样品。样品放置于析氢装置中, 并置于 37°C 恒温水浴锅中保温, 每间隔固定时间, 通过析氢装置中玻璃管内液面下降刻度, 估读析氢量, 并记录。

2 结果与讨论

2.1 复合层微观形貌

AZ31、AZ31-AO、AZ31-AO-EGCG 样品的表面 SEM 形貌如图 2 所示。可以看到, 在 AZ31 表面, 仍可见抛光后的划痕。经阳极氧化处理后的 AZ31-AO 样品, 表面可见阳极氧化层的形成, 该氧化层的表面显示出大量的孔隙。镁合金的阳极氧化层内层薄且致密, 外层较厚但多孔。因此, 从表面 SEM 的结果来看, AZ31-AO 显示出多孔隙的状态。在 AZ31-AO 的基础上, 进一步进行 EGCG 转化液的浸泡后, 得到的 AZ31-AO-EGCG 表面明显无孔洞的存在。可以看到, 形成的 EGCG 转化层覆盖填补了 AZ31-AO 的孔洞结构。但是 AZ31-AO-EGCG 表面仍可见均匀的裂纹, 这是由于 EGCG 分子中含有刚性结构, 当转化层中 EGCG 的含量较多, 会导致涂层在干燥状态下,

由于应力变化发生开裂。

为观察涂层的厚度及进一步印证阳极氧化层的孔隙被 EGCG 转化层填补, 对 AZ31-AO 和 AZ31-AO-EGCG 这 2 组样品的截面进行的 SEM 形貌观察, 结果如图 3 所示。AZ31-AO 的截面明显出现阳极氧化产生的多孔形貌, 氧化层厚度在 $1.39 \mu\text{m}$ 左右。在 AZ31-AO 表面再次沉积 EGCG 转化层后, AZ31-AO-EGCG 表面的涂层厚度明显增加, 约 $2.11 \mu\text{m}$ 。同时, 截面看不到微孔形貌, 说明形成的 EGCG 转化层覆盖填补了阳极氧化形成的孔洞结构。

通过简单的 3M 胶带粘揭测试样品表面涂层结合力, 试验结果如图 4 所示。通过对比 AZ31-EGCG (即在 AZ31 表面直接沉积 EGCG 转化层) 和 AZ31-OA-EGCG 这 2 组样品的表面涂层结合力可以看到, 阳极氧化层作为中间层, 可以有效提高 EGCG 转化层的结合力。AZ31-EGCG 表面的涂层在胶带粘揭后出现大面积的脱落, 而 AZ31-AO-EGCG 表面的涂层仅在边缘部分出现涂层粘揭。这是由于在制备样品时, 边缘部分的 AO 层受到一定破坏导致的。该结果显示了 AZ31-AO-EGCG 涂层较好的结合力。

2.2 复合层组成成分

为检测阳极氧化层中的元素成分及含量, 对样品 AZ31-AO 进行 EDS 点扫描, 结果如图 5 所示。AZ31-AO 的表面存在较多孔洞, 因此分别对阳极氧化层实体和孔洞处进行 EDS 检测。可以看到, 阳极氧化层的实

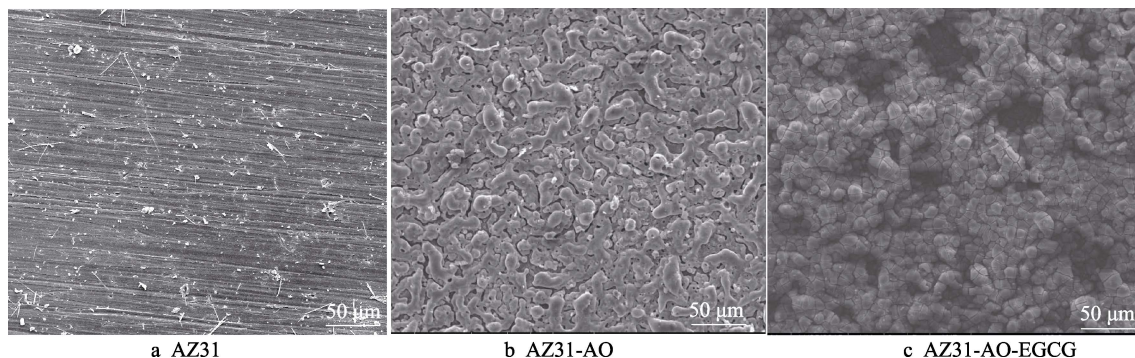


图 2 AZ31、AZ31-AO、AZ31-AO-EGCG 样品表面的电镜形貌
Fig.2 SEM morphology of AZ31, AZ31-AO and AZ31-AO-EGCG sample surfaces

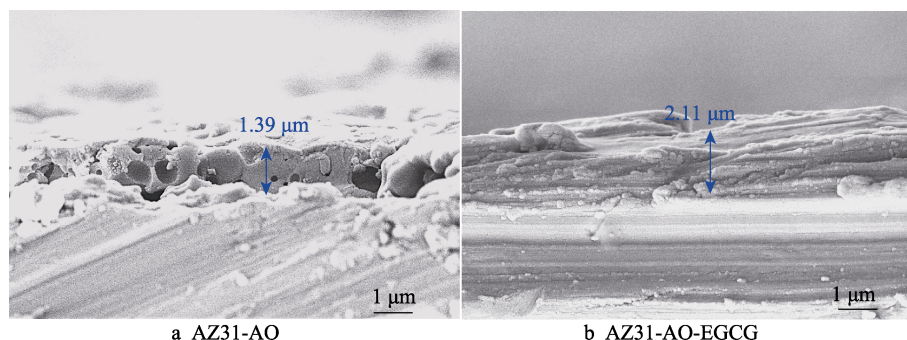


图 3 AZ31-AO 和 AZ31-AO-EGCG 截面电镜形貌
Fig.3 Cross-section SEM morphology of AZ31-AO and AZ31-AO-EGCG

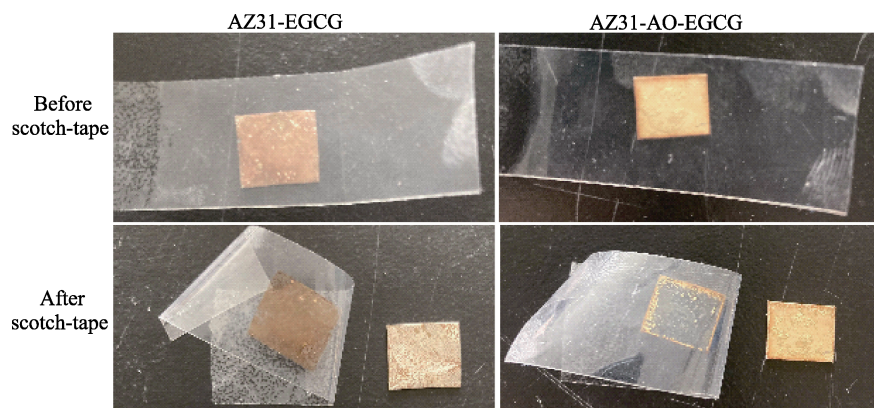


图4 AZ31-EGCG 和 AZ31-AO-EGCG 样品表面涂层粘揭 3M 胶带前后的形貌对比
Fig.4 Comparison of surface images of the AZ31-EGCG and AZ31-AO-EGCG samples before and after pasting of adhesive 3M tape

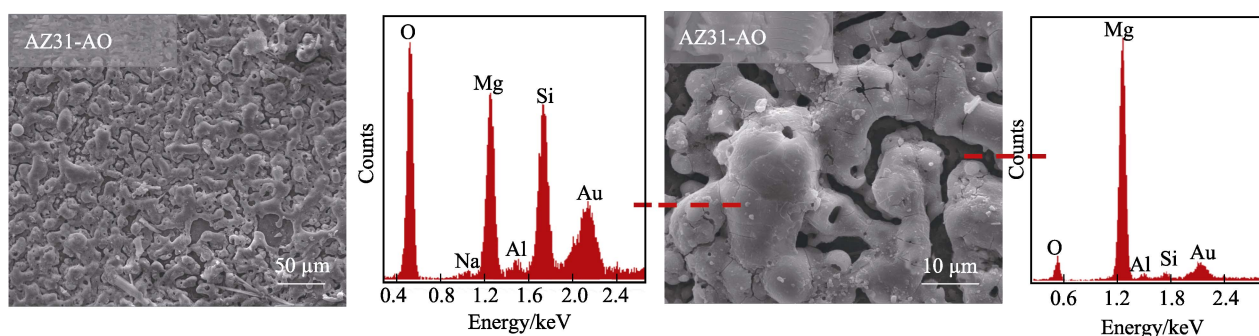


图5 AZ31-AO 表面 EDS 元素分析
Fig.5 EDS element analysis of AZ31-AO surface

体部分含有大量的 O、Mg 和 Si，而孔洞处主要是 Mg 和少量的 O。这说明阳极氧化层中应该含有氧化镁和硅镁盐，而孔洞处主要显示基底的镁和少量氧化镁。

为进一步对阳极氧化层的成分进行确定，通过 XRD 检测 AZ31-AO 和 AZ31-AO-EGCG，结果如图 6 所示。图 6 中， 2θ 值为 20.08° 、 31.22° 、 57.58° 、 63.18° 和 68.88° 的衍射峰可分别标定为 MgSiO_3 的 (0,2,0)、(6,1,0)、(8,3,2)、(10,2,1)、(1,4,3) 晶面。 2θ 值为 36.67° 的衍射峰可标定为 MgO 的 (1,1,1) 晶面，其余衍射峰均为 Mg 的晶面信息。可以看到，AZ31-AO 表面的阳极氧化层和 AZ31-AO-EGCG 表面涂层中均主要含

有 MgSiO_3 和 MgO 成分。AZ31-AO-EGCG 表面的 MgSiO_3 衍射峰减少，说明表面 EGCG 转化层覆盖在 AZ31-AO 阳极氧化层表面。

通过 ATR-FTIR 光谱分析 AZ31、AZ31-AO、AZ31-AO-EGCG 表面的化学成分，结果如图 7 所示。可以看到，与 AZ31 相比，AZ31-AO 在 3756 cm^{-1} 附近显示尖峰，对应反应形成的阳极氧化层中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 $-\text{OH}^{[25]}$ 。AZ31-AO-EGCG 样品同样显示有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中的 $-\text{OH}$ 。AZ31-A-E 的红外图谱出现宽峰，为酚羟基 $-\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动^[26]。另外，C—O 伸缩振动峰

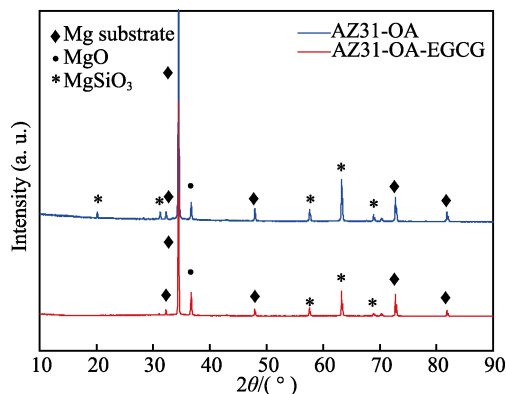


图6 AZ31-AO 和 AZ31-AO-EGCG 表面 XRD 检测分析
Fig.6 XRD patterns of AZ31-AO and AZ31-AO-EGCG surfaces

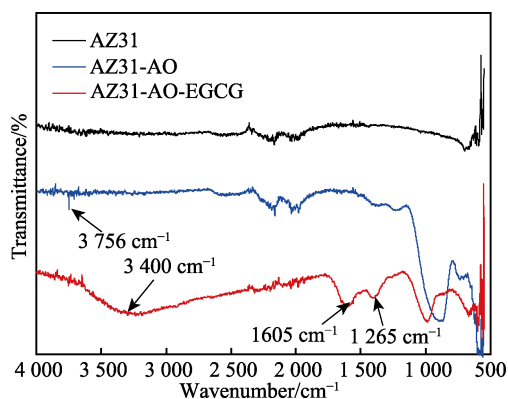


图7 AZ31、AZ31-AO、AZ31-AO-EGCG 的表面红外光谱分析对比
Fig.7 FTIR spectrum of AZ31, AZ31-AO and AZ31-AO-EGCG surfaces

($1\,265\,\text{cm}^{-1}$) 和苯环骨架 C 峰 ($1\,605\,\text{cm}^{-1}$) 的出现^[24], 说明 AZ31-AO-EGCG 表面转化层中含有 EGCG 成分。红外分析表明, 在 AZ31 合金上成功制备了阳极氧化层, 并在阳极氧化层表面成功沉积了 EGCG 转化层, 转化层中可能含有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 EGCG 与金属的络合物。

为研究 AO-EGCG 复合层中 EGCG 层在 AO 层表面的结合形式, 对 AZ31-AO-EGCG 样品表面进行 XPS 检测, 并对涂层中的 Mg 和 O 元素的高分辨图谱进行了拟合分析^[24,26]。图 8 显示了 AZ31-AO-EGCG 样品表面 Mg1s 和 O1s 的拟合结果。Mg 元素拟合为

3 种键合状态: $1\,304.2\,\text{eV}$ 处的 Mg^{2+} , 来自镁盐和络合态的镁离子; $1\,303.5\,\text{eV}$ 处的 MgO 及络合态 MgO ; $1\,302.8\,\text{eV}$ 处的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及络合 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。O 元素拟合为 4 种键合形式: 酚羟基 ($532.9\,\text{eV}$), 来自镁盐或其他金属盐的 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ ($-531.9\,\text{eV}$), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($531.1\,\text{eV}$) 以及酮基和 MgO ($530.2\,\text{eV}$)。将镁合金浸泡在 EGCG 转化液中, 可以在表面形成 EGCG 转化层, 转化层中含有酚镁络合物^[22]。AZ31-AO-EGCG 样品表面 Mg 和 O 元素的 XPS 高分辨图拟合结果显示, EGCG 层是以转化层的形式结合在 AO 层表面, 形成的 AO-EGCG 复合层。

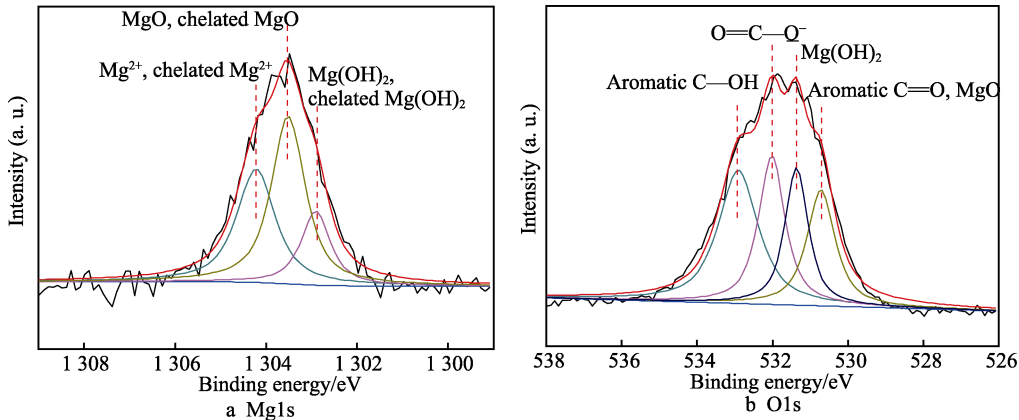


图 8 AZ31-AO-EGCG 样品表面的 Mg1s 和 O1s 的 XPS 高分辨图谱拟合结果
Fig.8 Mg1s and O1s XPS high-resolution spectrum of AZ31-AO-EGCG sample surface

2.3 耐腐蚀行为评价

为评价 OA-EGCG 复合层对 AZ31 的腐蚀保护行为, 对 AZ31、AZ31-AO、AZ31-AO-EGCG 进行了电化学评价, 包括 PDP 和 EIS 测试。另外, 进行了长期浸泡测 pH 值变化的试验。

2.3.1 极化曲线分析

所有样品的动电位极化曲线如图 9 所示。通过 Tafel 外推法测得 E_{corr} 和 J_{corr} , 见表 2, 而平均腐蚀速

表 2 AZ31、AZ31-AO、AZ31-AO-EGCG 在 PBS 中的自腐蚀电位 E_{corr} 、自腐蚀电流 J_{corr} 及腐蚀速率 P_i
Tab.2 Self-corrosion potentials E_{corr} , self-corrosion current densities J_{corr} , and corrosion rate P_i of AZ31, AZ31-AO and AZ31-AO-EGCG samples in PBS solution

Sample	E_{corr}/V	$\lg[J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})]$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$P_i/(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$
AZ31	-1.50	-2.61	2 454.71	56.090 12
AZ31-AO	-1.50	-3.81	154.88	3.539 01
AZ31-AO-EGCG	-1.52	-4.75	17.78	0.406 27

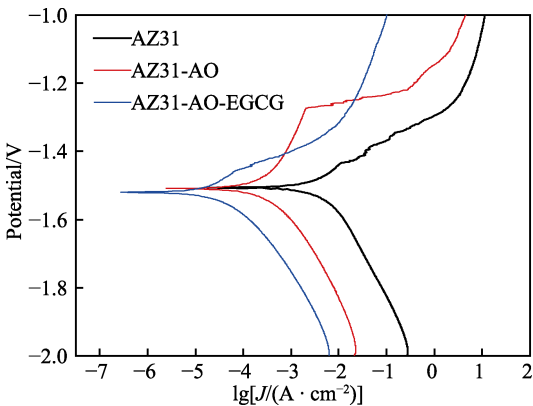


图 9 AZ31、AZ31-AO、AZ31-AO-EGCG 的动电位极化曲线
Fig.9 Potentiodynamic polarization curves of AZ31, AZ31-AO and AZ31-AO-EGCG

率 P_i 则可以通过公式 $P_i=22.85J_{\text{corr}}$ 计算得到^[27]。AZ31、AZ31-AO、AZ31-AO-EGCG 的 E_{corr} 大致相近。从自腐蚀电流密度来看, AZ31-OA 的自腐蚀电流密度 J_{corr} 相较 AZ31 明显减小, 从 $2\,454.71\,\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 减小至 $154.88\,\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 说明阳极氧化层对基底的耐腐蚀能力实现了一定程度的提高。AZ31-AO-EGCG 呈现最小的自腐蚀电流密度 ($17.78\,\mu\text{A}/\text{cm}^2$), 比裸材小 2 个数量级。这说明, 在 AZ31-AO 表面构建 EGCG 转化层, 可以进一步提高材料的耐腐蚀性能。

对样品极化前后的形貌进行了对比, 如图 10 所示。AZ31 在进行极化测试前呈现金属光泽的表面, 而极化后的表面明显被破坏, 且有大量白色腐蚀产物堆积, 说明表面发生了相对严重的点蚀。AZ31-AO 样品, 极化前的表面呈现阳极氧化层的白色, 极化后

的表面可见少量的腐蚀点,且无明显的腐蚀产物堆积。AZ31-AO-EGCG 的表面呈现出棕色,这是由于表面覆盖的 EGCG 转化层带来的,EGCG 转化层的形成过程就是它氧化自聚合的过程。极化测试后,AZ31-AO-EGCG 的表面同样无明显变化,只出现了少数腐蚀点,说明 AO-EGCG 改性层对基底腐蚀保护的有效性。

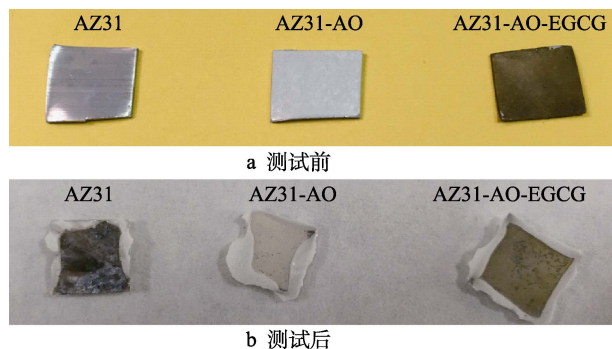


图 10 各样品极化测试前后的表面形貌对比
Fig.10 Surface morphology of AZ31, AZ31-AO and AZ31-AO-EGCG (a) before and (b) after PDP test

2.3.2 EIS 阻抗图谱分析

3 种样品的 EIS 阻抗图谱(Nyquist 图和 Bode 图)如图 11 所示。研究表明,不同镁基材料的高频容抗半圆与腐蚀速率密切相关,高频容抗半圆的半径越

大,其腐蚀速率越小,样品的耐蚀能力越好。由 Nyquist 图(见图 11a、b)可知,AZ31-AO-EGCG 显示出最大的高频容抗弧半径,AZ31-AO 次之,但二者都明显大于 AZ31 的高频容抗弧半径,表明改性层显著提高了基底的耐腐蚀能力。AZ31 的 Nyquist 图(见图 11b)显示出 2 个时间常数,分别是高频区的电容和低频区的电感回路,电容回路对应镁基底与 PBS 溶液之间的界面电荷转移,可由电荷转移电阻(R_{ct})并联双层电容(Q_{dl})表示;电感回路涉及镁表面腐蚀产物的形成,由局部缺陷位点吸附物质的电感(L)和电阻(R_L)串联模拟。AZ31-AO 和 AZ31-AO-EGCG 的 Nyquist 图(见图 11a)显示出 2 个时间常数,分别是高频电容回路和低频电容回路,高频电容回路对应涂层或腐蚀产物层的缝隙相关,由代表涂层缺陷的电阻(R_{pore})和电容(Q_f)并联拟合;中频电容回路对应界面电荷转移过程有关,由电荷转移电阻(R_{ct})和电容(Q_{dl})并联拟合。Nyquist 图谱中没有电感回路,Bode 图中没有正相位角的标志性特征。用于拟合的等效电路如图 12 所示,其中图 12a 为 AZ31 的 EIS 数据等效电路,图 12b 为 AZ31-AO 和 AZ31-AO-EGCG 的 EIS 数据等效电路。拟合结果见表 3, R_s 为溶液电阻。腐蚀系统的极化电阻 R_p 与腐蚀速率成反比,根据等效电路可计算求得腐蚀系统的极化电阻 R_p ,计算结果见表 3。

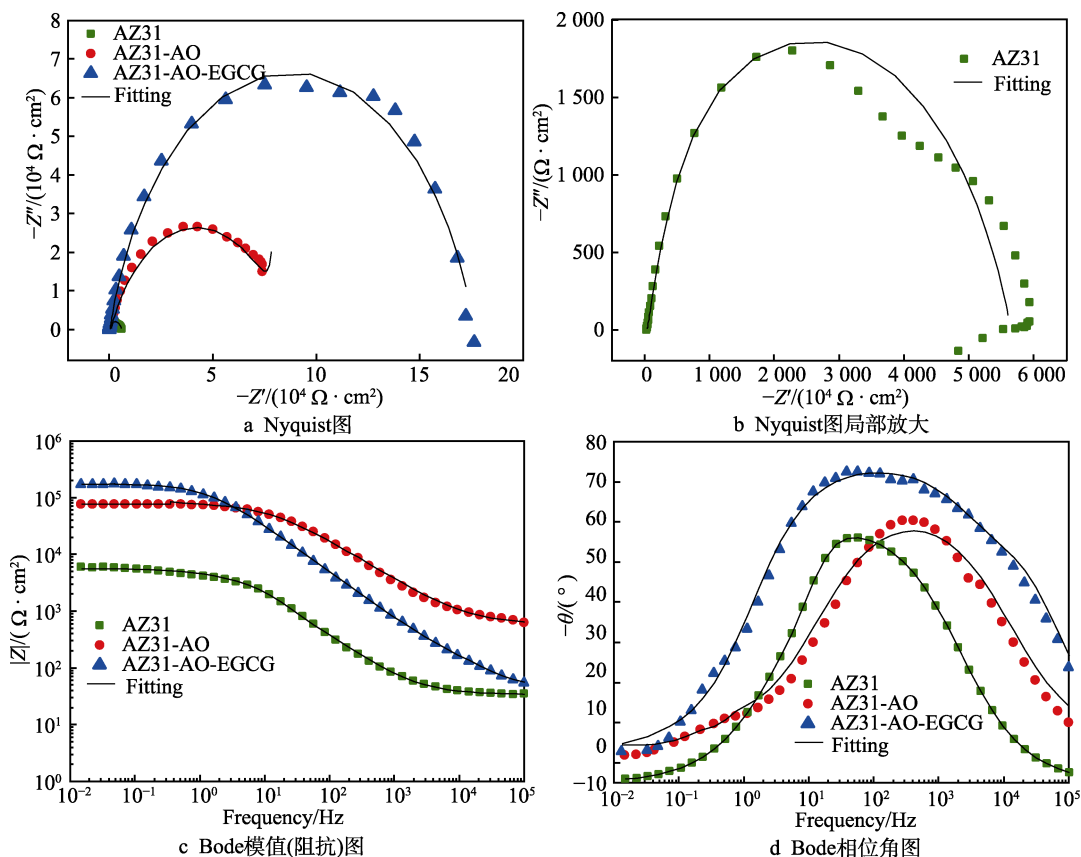


图 11 AZ31、AZ31-AO、AZ31-AO-EGCG 样品的 EIS 阻抗图谱

Fig.11 EIS spectra of AZ31, AZ31-AO and AZ31-AO-EGCG samples in the PBS solution: a) Nyquist EIS spectra; b) local expansion of a); c) Bode modulus (impedance) plots; d) Bode plots of phase angle

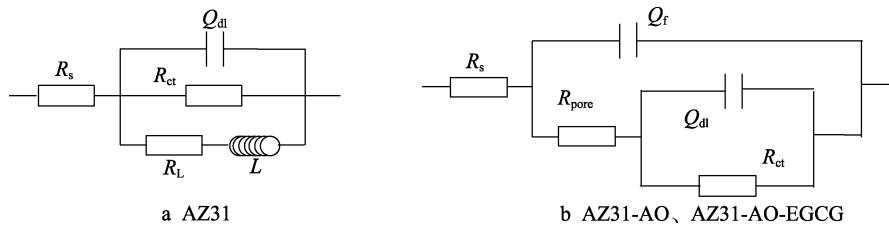


图 12 等效电路
Fig.12 Equivalent circuit: a) AZ31; b) AZ31-AO and AZ31-AO-EGCG

表 3 AZ31、AZ31-AO 和 AZ31-AO-EGCG 阻抗图谱拟合参数
Tab.3 EIS fitting parameters of AZ31, AZ31-AO and AZ31-AO-EGCG

Samples	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_{\text{pore}}/$ ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_f/$ ($10^{-6} \text{ s}^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$Q_{dl}/$ ($10^{-6} \text{ s}^n \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_{ct}/$ ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_L/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$L/$ ($\text{kH} \cdot \text{cm}^2$)	$R_p/$ ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
AZ31	34.33	—	—	0.020 6	5.969	55.97	61.32	0.089
AZ31-AO	58.68	81.22	0.52	0.35	26.46	—	—	107.738
AZ31-AO-EGCG	44.86	3.78	38.47	62.67	175.6	—	—	179.425

对于 AZ31:

$$R_p = R_s + \left(\frac{1}{R_{ct}} + \frac{1}{R_L} \right)^{-1}$$

对于 AZ31-AO 和 AZ31-AO-EGCG:

$$R_p = R_s + R_{\text{pore}} + R_{ct}$$

从表 3 的数据可以看到, AZ31-AO-EGCG 的 R_p 最高, 为 $179.425 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 显著高于裸材 AZ31 的 R_p ($89 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$)。 R_p 的显著增加可归因于转化层的覆盖消除了活性表面积, 腐蚀过程受到有效阻碍。

2.3.3 长期浸泡试验

当镁与生理环境接触时, 腐蚀反应发生并产生氢气和氢氧化镁, 而生理环境中含有大量氯离子, 较高浓度的氯离子, 使得产生的氢氧化镁极易溶解, 生成氯化镁, 并产生大量 OH^- , 从而引起环境 pH 值的增加。因而, 溶液 pH 值的变化可以直接反映出样品腐蚀速率的大小。同时, 镁在水溶液中的腐蚀反应产生 H_2 , 析出的氢气的量也可反应腐蚀程度。因此, 将 AZ31、

AZ31-AO 和 AZ31-AO-EGCG 在 $(37 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 的 PBS 中浸泡 160 h 后, 对浸泡液 pH 值的变化和析出的氢气的量变化进行检测, 结果如图 13 所示。从图 13a 中可以看到, 在浸泡初期 (0~20 h), AZ31 的 pH 值迅速从 7.5 升至 10.5, 说明其在 PBS 中发生了较快速的腐蚀, 而 AZ31-AO 和 AZ31-AO-EGCG 样品组的 pH 值均只升高至 9 左右, 说明改性后样品在浸泡初期均有效抑制了基底的快速腐蚀。随着浸泡时间从 20 h 增加至 60 h, AZ31 的 pH 值逐渐趋于平稳, 保持在 10.5 左右。这说明 AZ31 在 PBS 浸泡的过程中, 表面逐渐形成了腐蚀产物层, 使得 pH 值不再发生较大的变化。AZ31-AO 的 pH 值则在这段时间内表现出快速增长, 从 8.5 升至 10.5。这表明 AZ31-AO 表面的阳极氧化层只能在短期提供有效的防腐蚀功能, 浸泡时间过长, 阳极氧化层的保护作用丢失, 使得环境 pH 值迅速增大, 并与 AZ31 相当。AZ31-AO-EGCG 样品组的 pH 值在这段时间内只从 8.5 升至 9.5 左右, 这说明 AO-EGCG 复合层相比于单一的 OA 层提供了更

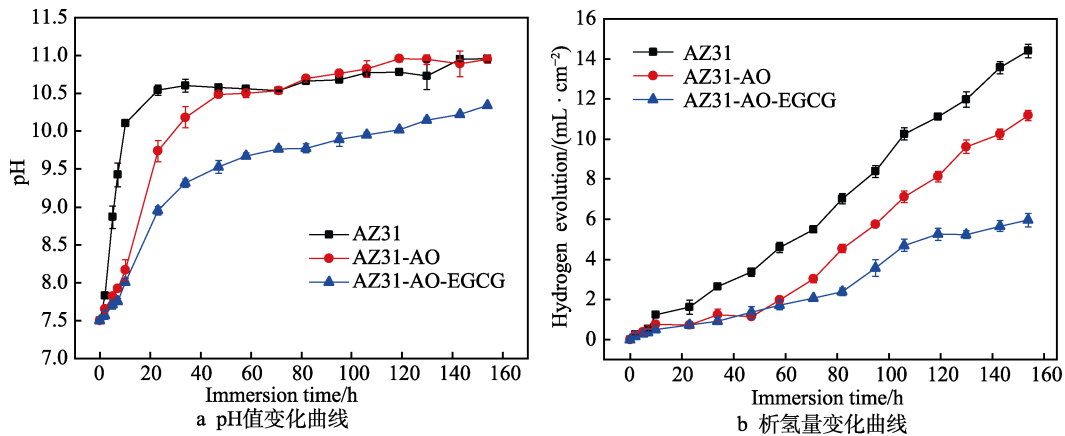


图 13 AZ31、AZ31-AO 和 AZ31-AO-EGCG 在 PBS 缓冲液中长期浸泡的 pH 值变化曲线和析氢量变化曲线

Fig.13 (a) pH value changes and (b) hydrogen evolution changes of AZ31, AZ31-AO and AZ31-AO-EGCG samples immersed the PBS solution for a long time

加有效的保护,并且在后续浸泡至 160 h 的过程中, pH 值始终保持在 10 左右,明显低于 AZ31 和 AZ31-AO 样品组。

长期浸泡析氢结果(见图 13b)显示, AZ31 样品在 160 h 内累积释放约 14 mL/cm^2 氢气, AZ31-AO 和 AZ31-AO-EGCG 样品组分别释放约 11.6 mL/cm^2 氢气。在前 60 h 的浸泡过程中, AZ31-AO 和 AZ31-AO-EGCG 样品组均明显抑制氢气析出,析出量控制在 2 mL/cm^2 左右, AZ31 样品的析出量在 4.6 mL/cm^2 左右。浸泡 60~160 h, AZ31-AO 组的氢气析出量相较于 AZ31-AO-EGCG 明显增大,但该 2 组样品均低于裸材 AZ31 的析出量。该结果与 pH 值的浸泡变化情况相对应。长期浸

泡试验结果说明, AZ31-AO-EGCG 表面的改性层具有更加持久的耐腐蚀能力, EGCG 转化层的复合对单一阳极氧化层的耐腐蚀能力有更好的提升。

为了更加直观地观察长期浸泡后样品的腐蚀情况,将浸泡 160 h 后的各组样品取出进行肉眼观察和光镜形貌观察,如图 14 所示。可以看到, AZ31 表面出现大量的白色腐蚀产物堆积,说明其发生了较严重的腐蚀。AZ31-AO 表面同样可见白色腐蚀产物,而 AZ31-AO-EGCG 表面显现出最少的腐蚀产物形成,且仍可见结晶产物下方的样品表面。该结果说明, AZ31-AO-EGCG 可以为镁基底提供相对于单纯阳极氧化层更持久的防腐蚀能力。

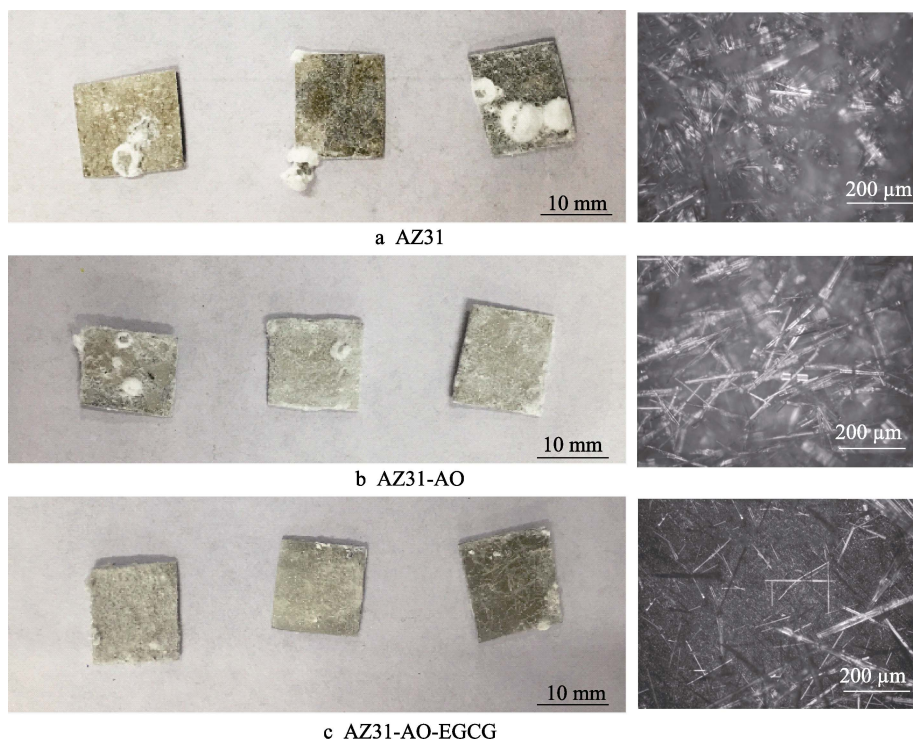


图 14 AZ31、AZ31-AO 和 AZ31-AO-EGCG 样品长期浸泡后样品表面形貌
Fig.14 Surface morphologies of AZ31, AZ31-AO and AZ31-AO-EGCG samples after long term immersion

3 结论

1) 通过阳极氧化与化学转化法相结合的方式,在 AZ31 镁合金表面制备了具有良好耐腐蚀能力的 AO-EGCG 复合转化层。

2) 通过 XRD、FTIR 及 XPS 分析,发现阳极氧化层主要由 MgO 和 MgSiO_3 组成, AZ31-AO-EGCG 表面酚羟基等官能团的出现以及酚镁键合形式的出现,表明 EGCG 转化层能够成功生长在 AO 层表面。

3) 电化学测试和长期浸泡试验结果表明, AZ31-AO-EGCG 的自腐蚀电流密度 ($17.78 \mu\text{A/cm}^2$) 相对于 AZ31-AO 明显减小,并且比 AZ31 减小了 2 个数量级。AO-EGCG 复合层的阻抗值也远大于 AZ31 和单一的 AO 层。浸泡 160 h 后,复合层的长期耐腐蚀能力明显优于裸材和单一的阳极氧化层。

参考文献:

- [1] ZHAO De-wei, WITTE F, LU Fa-qiang, et al. Current Status on Clinical Applications of Magnesium-Based Orthopaedic Implants: A Review from Clinical Translational Perspective[J]. Biomaterials, 2017, 112: 287-302.
- [2] ZHANG Yi-feng, XU Jian-kun, RUAN Ye chun, et al. Implant-Derived Magnesium Induces Local Neuronal Production of CGRP to Improve Bone-Fracture Healing in Rats[J]. Nature Medicine, 2016, 22(10): 1160-1169.
- [3] MARRELLA A, LEE T Y, LEE D H, et al. Engineering Vascularized and Innervated Bone Biomaterials for Improved Skeletal Tissue Regeneration[J]. Materials Today, 2018, 21(4): 362-376.
- [4] HAN H S, LOFFREDO S, JUN I, et al. Current Status and Outlook on the Clinical Translation of Biodegradable

- Metals[J]. Materials Today, 2019, 23: 57-71.
- [5] SEKAR P, S N, DESAI V. Recent Progress in *in Vivo* Studies and Clinical Applications of Magnesium Based Biodegradable Implants-a Review[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(4): 1147-1163.
- [6] ZHAO De-wei, HUANG Shi-bo, LU Fa-qiang, et al. Vascularized Bone Grafting Fixed by Biodegradable Magnesium Screw for Treating Osteonecrosis of the Femoral Head[J]. Biomaterials, 2016, 81: 84-92.
- [7] ZHOU Hang, LIANG Bing, JIANG Hai-tao, et al. Magnesium-Based Biomaterials as Emerging Agents for Bone Repair and Regeneration: From Mechanism to Application[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(3): 779-804.
- [8] FROST H M. The Biology of Fracture Healing. an Overview for Clinicians. Part II[J]. Clinical Orthopaedics and Related Research, 1989(248): 294-309.
- [9] WAN Peng, TAN Li-li, YANG Ke. Surface Modification on Biodegradable Magnesium Alloys as Orthopedic Implant Materials to Improve the Bio-Adaptability: A Review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 32(9): 827-834.
- [10] RAHMAN M, DUTTA N K, ROY CHOUDHURY N. Magnesium Alloys with Tunable Interfaces as Bone Implant Materials[J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2020, 8: 564.
- [11] CAI Jing-shun, CAO Fa-he, CHANG Lin-rong, et al. The Preparation and Corrosion Behaviors of MAO Coating on AZ91D with Rare Earth Conversion Precursor Film[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(8): 3804-3811.
- [12] 何知恩, 孜力汗, 刘源涛, 等. 多酚类材料的应用研究及前景展望[J]. 生命的化学, 2017, 37(6): 919-924.
- HE Zhi-en, ZI Li-han, LIU Yuan-tao, et al. Application and Research Progress on Polyphenols Material[J]. Chemistry of Life, 2017, 37(6): 919-924.
- [13] CHU K O, CHAN S O, PANG C P, et al. Pro-Oxidative and Antioxidative Controls and Signaling Modification of Polyphenolic Phytochemicals: Contribution to Health Promotion and Disease Prevention?[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(18): 4026-4038.
- [14] CAZZOLA M, FERRARIS S, BOSCHETTO F, et al. Green Tea Polyphenols Coupled with a Bioactive Titanium Alloy Surface: In Vitro Characterization of Osteoinductive Behavior through a KUSA A1 Cell Study[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2018, 19(8): 2255.
- [15] HE Li-bang, DENG Dong-mei, ZHOU Xue-dong, et al. Novel Tea Polyphenol-Modified Calcium Phosphate Nanoparticle and Its Remineralization Potential[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B, Applied Biomaterials, 2015, 103(8): 1525-1531.
- [16] SILEIKA T S, BARRETT D G, ZHANG Ran, et al. Colorless Multifunctional Coatings Inspired by Polyphenols Found in Tea, Chocolate, and Wine[J]. Angewandte Chemie (International Ed in English), 2013, 52(41): 10766-10770.
- [17] EJIMA H, RICHARDSON J J, LIANG Kang, et al. One-Step Assembly of Coordination Complexes for Versatile Film and Particle Engineering[J]. Science, 2013, 341(6142): 154-157.
- [18] JEON J R, KIM J H, CHANG Y S. Enzymatic Polymerization of Plant-Derived Phenols for Material-Independent and Multifunctional Coating[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 1(47): 6501-6509.
- [19] KIM S, KIM D S, KANG S M. Reversible Layer-by-Layer Deposition on Solid Substrates Inspired by Mussel Byssus Cuticle[J]. Chemistry, an Asian Journal, 2014, 9(1): 63-66.
- [20] XU Li-qun, PRANANTYO D, NEOH K G, et al. Tea Stains-Inspired Antifouling Coatings Based on Tannic Acid-Functionalized Agarose[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(4): 3055-3062.
- [21] CHEN Yu-peng, MENG Jing-xin, ZHU Zhong-peng, et al. Bio-Inspired Underwater Super Oil-Repellent Coatings for Anti-Oil Pollution[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2018, 34(21): 6063-6069.
- [22] ZHANG Hao, LUO Ri-fang, LI Wen-jun, et al. Epigallocatechin Gallate (EGCG) Induced Chemical Conversion Coatings for Corrosion Protection of Biomedical MGZ-NMN Alloys[J]. Corrosion Science, 2015, 94: 305-315.
- [23] ZHANG Hao, XIE Ling-xia, SHEN Xiao-long, et al. Catechol/Polyethyleneimine Conversion Coating with Enhanced Corrosion Protection of Magnesium Alloys: Potential Applications for Vascular Implants[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2018, 6(43): 6936-6949.
- [24] ZHANG Hao, SHEN Xiao-long, WANG Jin, et al. Multistep Instead of One-Step: A Versatile and Multifunctional Coating Platform for Biocompatible Corrosion Protection[J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2019, 5(12): 6541-6556.
- [25] CHEN Ying-qi, ZHANG Xuan, ZHAO Sheng, et al. In Situ Incorporation of Heparin/Bivalirudin into a Phytic Acid Coating on Biodegradable Magnesium with Improved Anticorrosion and Biocompatible Properties[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2017, 5(22): 4162-4176.
- [26] CHEN Si, ZHANG Jiang, CHEN Ying-qi, et al. Application of Phenol/Amine Copolymerized Film Modified Magnesium Alloys: Anticorrosion and Surface Biofunctionalization[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(44): 24510-24522.
- [27] WANG Juan, HE Yong-hui, MAITZ M F, et al. A Surface-Eroding Poly(1, 3-trimethylene carbonate) Coating for Fully Biodegradable Magnesium-Based Stent Applications: Toward Better Biofunction, Biodegradation and Biocompatibility[J]. Acta Biomaterialia, 2013, 9(10): 8678-8689.