

电解质体系对镁合金微弧氧化涂层的影响

岳学峥, 刘恒言, 陆诗怡, 马迅

(上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093)

摘要: 采用 3 种电解质体系对 AZ91 镁合金进行微弧氧化(MAO)处理。通过扫描电子显微镜和能量色散光谱观察涂层的表面形貌和元素组成, 利用 X 射线衍射仪对涂层物相进行分析。同时, 通过比较不同电解质体系微弧氧化涂层的粗糙度、润湿角和结合力来评估其特性, 并利用极化曲线评价其耐蚀性能。此外, 还使用模拟体液(SBF)浸泡实验来评估涂层的生物降解性能。结果显示: 微弧氧化涂层具有良好的结合力; 不同电解质体系处理得到的涂层在表面形貌和物相上存在差异, 其中磷酸盐体系和硅酸盐体系具有较高粗糙度, 而铝酸盐体系则具有较低粗糙度; 此外, 在各个系统中, 磷酸盐体系呈现最小的润湿角值, 而铝酸盐体系呈现最大值; 这些差异导致了磷酸盐体系涂层耐蚀性最强, 硅酸盐体系涂层次之, 铝酸盐体系涂层耐蚀性最差; 模拟体液浸泡 21 d 后的涂层表面产生了开裂, 但耐蚀性得到了提高, 这归因于浸泡过程中腐蚀产物和钙磷盐沉积物对于涂层的覆盖作用。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 电解质; 模拟体液浸泡

中图分类号: TG 178

文献标志码: A

Effect of different electrolyte systems on the micro-arc oxidation coatings of magnesium alloy

YUE Xuezheng, LIU Hengyan, LU Shiyi, MA Xun

(School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Three electrolyte systems were used to get micro-arc oxidation (MAO) of the AZ91 magnesium alloy. Scanning electron microscopy with an energy dispersive spectroscopy was used to observe the surface morphology and analyze the chemical compositions of the MAO samples. The phase structure of the coatings was characterized by the X-ray diffraction. The characteristics of the coatings by different electrolyte systems treated were compared by using the roughness, wetting angle and binding force. The corrosion resistance of coatings was investigated by the potentiodynamic polarization curves. Besides, the biodegradability of coatings was evaluated by the simulated body fluid (SBF) immersion experiment. The results showed that the micro-arc oxidation coatings had relatively strong binding force. The coatings obtained by different electrolyte systems had different surface morphologies and physical phases. The phosphate and silicate systems had a higher roughness, while the aluminate system had a lower roughness. The phosphate system had the smallest wetting angle and the aluminate

system had the largest wetting angle. These differences resulted in phosphate system coatings being the most corrosion-resistant, silicate system coatings being the second most corrosion-resistant, and aluminate system coatings being the least corrosion-resistant. The surface of the coatings cracked after 21 days of SBF immersion, but the corrosion resistance were improved. This is due to the covering effect of corrosion products and calcium and phosphate deposits on the coating during the immersion process.

Keywords: *magnesium alloy; micro-arc oxidation; electrolytes; simulated body fluid immersion*

近年来, 镁合金生物可降解金属材料已被广泛用作心血管和骨科的临时植入物^[1-2]。镁自然存在于骨组织中, 可促进新骨的形成^[3]。镁合金具有与天然骨非常接近的密度和弹性模量等力学性能, 可以有效降低应力屏蔽效应, 避免发生二次断裂^[4-5]。此外, 在达到支持骨愈合的目的后, 镁合金可以逐渐降解, 这将使患者免于二次手术^[6]。然而, 由于镁合金的高化学活性, 其在人体内易快速降解, 会导致一系列问题, 如植入物的机械强度损失和析氢引起的组织炎症^[7-8]。因此, 需要通过适当的表面改性以减缓镁合金的腐蚀速率。表面改性技术包括电化学沉积 (electrochemical deposition, ED)^[9]、微弧氧化 (micro-arc oxidation, MAO)^[10]、化学转化^[11]及浸涂^[12]等。MAO 工艺是从阳极氧化工艺发展而来的^[13]。MAO 涂层具有高耐腐蚀性、良好的结合力、低成本和适当的耐磨性等优点。MAO 工艺已广泛应用于镁合金^[13-14]。

研究表明, 影响镁合金微弧氧化涂层的结构、组成和性能的因素主要有以下几个方面^[15]: 微弧氧化的电参数和电源类型、微弧氧化的电解液及添加剂, 以及微弧氧化涂层的后处理等。其中, 影响微弧氧化涂层的组成和结构的最主要因素是电解液。微弧氧化采用的电解液体系主要分为硅酸盐体系、磷酸盐体系和铝酸盐体系。Forno 等^[16]研究了电解液组成对 AM60B 合金表面 MAO 涂层形貌和耐蚀性的影响。电化学极化试验表明, 阳极氧化硅腐蚀的电流比铸造镁合金的低 2 个数量级。Bai 等^[17]研究了电解液组成和外加正电压对 AZ91D 微弧氧化涂层组织和耐蚀性的影响。结果显示, 在碱性硅酸盐、磷酸盐电解质中添加六亚甲基四胺和硼酸钠能有效降低施加的电压并改善氧化物涂层, 从而提升涂层耐蚀性。Jie 等^[18]研究了 MAO 涂层在 150 ℃ 内的摩擦磨损行为, 结果表明, 涂层的平均摩擦系数随着温度的升高呈现增大的趋势, 微弧氧化涂层在高温下具有优异的耐磨性。

此外, 有研究表明, 含钙和磷元素的 MAO 涂层镁合金植入物, 其抗菌性高^[19]。在电解液中添加多种物质如聚癸二酸甘油酯^[20]、铜^[21]、碳纳米管^[22]等用于镁合金微弧氧化, 可以提高涂层的耐腐蚀性和抗菌性。然而, 很少有研究阐明不同电解液体系对镁合金 MAO 涂层的生长、腐蚀机理和生物降解性能之间的相关性的影响。本文分别使用 Na₃PO₄、Na₂SiO₃ 和 NaAlO₂ 作为 MAO 电解质的主要成分来改性镁合金, 研究不同电解液体系对生物医用镁合金微弧氧化涂层微观结构和腐蚀行为的影响。

1 试 验

1.1 材 料

采用尺寸为 15 mm × 15 mm × 4 mm 的 AZ91 镁合金 (质量分数: 8.5%~9.5% Al, 0.45%~0.9% Zn, 0.17%~0.4% Mn, ≤0.05% Si, ≤0.025% Cu, ≤0.001%Ni, ≤0.004% Fe, 其余为 Mg)。先用不同等级的碳化硅砂纸 (120#~1000#) 抛光所有样品, 之后在乙醇和蒸馏水中超声清洗, 然后在 MAO 处理之前置于冷空气中干燥。

1.2 MAO 处理

采用镁合金样品作为阳极, 不锈钢板作为对电极。MAO 涂层的制备条件如下: 电压为 350 V, 氧化时间分别为 3, 5, 10, 20, 30, 60 min。在磷酸盐、硅酸盐和铝酸盐电解液中制备不同时间的 MAO 涂层, 以磷酸盐体系为例, 分别表示为 P-3, P-5, P-10, P-20, P-30 和 P-60, 以此类推, 组成的电解质如表 1 所示。在 MAO 过程中, 通过强烈搅拌和水冷系统将溶液温度保持在 10~30 ℃。

1.3 表 征

使用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker, Germany) 分析微弧氧化涂层的物相组成。XRD 电压 40 kV, 电流 40 mA, 步长 0.05°, 扫描速率 4 (°)/min, 扫描范围为 20°~80°。通过扫描电子显微镜 (SEM)

表 1 MAO 工艺参数
Tab.1 Parameters of MAO process

编 号	配 方	电压/ V
AZ91-P	10 g/L Na ₃ PO ₄ +2 g/L KOH	350
AZ91-Si	10 g/L Na ₂ SiO ₃ +2 g/L KOH	350
AZ91-Al	10 g/L NaAlO ₂ +2 g/L KOH	350

观察涂层样品的表面形貌和横截面, 利用能量色散光谱(EDS)分析涂层的元素分布。采用粗糙度仪(RMI)测试微弧氧化涂层的粗糙度, 取 5 个区域的平均值作为表面粗糙度值。通过接触角测量仪获得涂层试样的接触角。采用纳米划痕仪测试涂层结合力。

1.4 电化学腐蚀试验

通过科思特 CS 系列多功能电化学工作站获得微弧氧化涂层的动电位极化曲线。采用三电极体系进行检测, 电解液为模拟体液(SBF)(表 2), 工作电极为微弧氧化涂层样品, 涂层测试面积 1 cm², 辅助电极为铂片, 参比电极为饱和甘汞电极。将样品浸泡在 SBF 中, 电位稳定后, 在扫描速率为 1 mV/s 的 SBF 溶液中进行动电位极化试验。

1.5 SBF 浸泡

将 MAO 涂层覆盖的 AZ91 样品在 SBF 中浸泡 21 d 以评估其降解性。按照涂层面积(cm²)与 SBF 体积(mL)为 1 : 20 的比例将涂层样品完全浸泡在盛有 SBF 溶液的小烧杯中, 将烧杯放在 37 ℃ 电热

表 2 配置 1 L SBF 的化学试剂加入顺序、用量和纯度
Tab.2 Order of addition, dosage and purity of chemical reagents for the configuration of 1 L of SBF

顺序	试剂	用量	纯度/%
1	NaCl	8.035 g	99.5
2	NaHCO ₃	0.355 g	99.5
3	KCl	0.225 g	99.5
4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.231 g	99.0
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.311 g	98.0
6	HCl	39.0 ml	—
7	CaCl ₂	0.292 g	95.0
8	Na ₂ SO ₄	0.072 g	99.0
9	Tris	6.118 g	99.0
10	HCl	0~5 ml	—

恒温水浴锅中, 保证相同的恒温环境, 每隔一天更换一次浸泡所需的 SBF。

2 结果与讨论

2.1 涂层的微观形态和元素分布

通过 SEM 观察了在 3 种不同电解液体系下获得的微弧氧化涂层的形貌。如图 1 所示, 3 种涂层的表面都分布有大量微孔, 微孔的产生是由微弧氧化过程中表面等离子体放电造成的^[23]。磷酸盐体系涂层的微孔孔径最大, 孔径范围也比硅酸盐体系涂层更大; 硅酸盐体系涂层在放电通道中生成的熔融状产物受到的冲力更大, 产物喷发的距离更远, 该过程不断进行, 造成其微孔孔径差别较大, 表面形成的堆积物更加杂乱^[24]; 铝酸盐涂层表面的微孔孔径较其他 2 种小, 且微孔分布更加均匀。涂层的不同表面形貌可归因于 MAO 过程中不同的放电特性。此外, 微孔的数量和大小取决于工艺中的最终电压, 因为较高的电压会产生较大的火花, 从而在表面上产生较大的微孔^[24]。这种多孔结构可应用于骨科, 它们可以促进骨整合和细胞附着过程, 从而加速相邻组织的愈合^[25]。

从图 2 中的横截面形貌来看, 铝酸盐涂层厚度最小, 而硅酸盐涂层的厚度与磷酸盐涂层的相近, 但硅酸盐涂层结构更致密, 而磷酸盐涂层内部存在大量的孔隙。不同的形态和生长速率可能是由于 Mg²⁺与电解质离子的反应机制不同所致。图 3 为不同电解液体系下形成的 MAO 涂层样品的横截面及 EDS 能谱, 可以看出 3 种涂层都含有 O 元素和 Mg 元素。3 种不同的电解液, 导致了涂层中分别含有 Al, Si 和 P 这 3 种元素, 表明涂层的形成除了镁合金基体自身的氧化, 还包括电解液中阴离子化合物的沉积。其中, 磷酸盐涂层中 Mg 的质量分数为 55.19%, 低于其他 2 种涂层, P 的质量分数则明显比另外 2 种涂层中 Si 和 Al 的高, 这说明在磷酸盐涂层生长过程中较多的 PO₄³⁻参与成膜反应。在磷酸盐电解液中, P₂O₇⁴⁻离子可以分解并在阳极附近产生大量的氧气泡, 从而产生大量的放电通道, 并最终在涂层中形成孔隙。而孔隙中再次产生的大火花可能导致更多离子进入放电通道并产生更多氧化物^[26], 这可能是磷酸盐涂层更厚的原因。

2.2 涂层的物相组成

图 4 为不同电解液体系下 MAO 涂层的 XRD

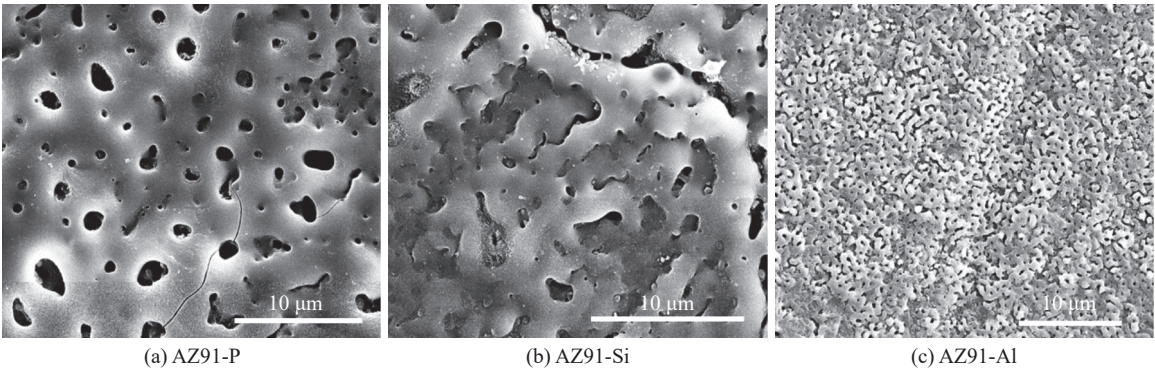


图 1 不同电解质体系下微弧氧化 30 min 形成的 MAO 涂层样品的 SEM 表面形貌图像

Fig.1 SEM surface morphology images of MAO coatings under different electrolyte systems

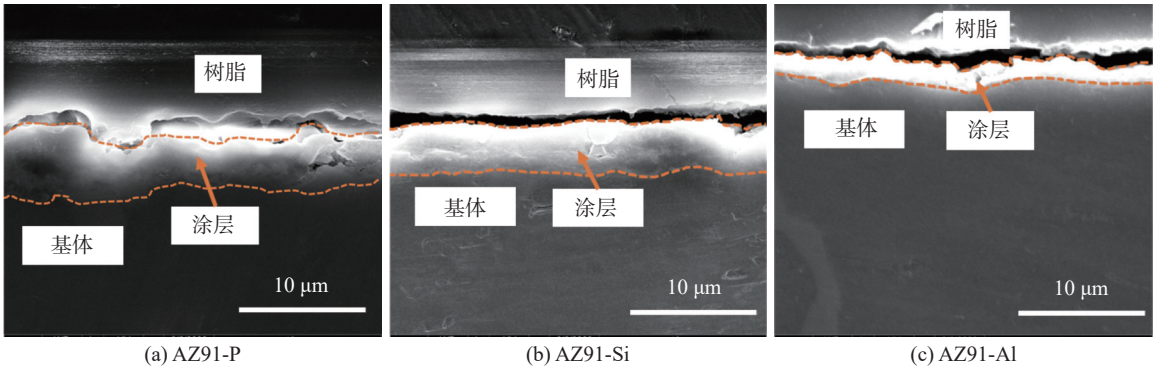
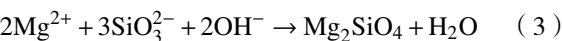
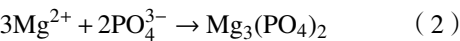
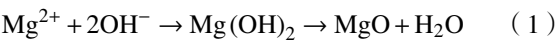


图 2 不同电解质体系下处理 30 min 形成的 MAO 涂层样品的横截面形貌

Fig.2 Cross-sectional morphology of MAO coatings under different electrolyte systems for 30 min

图谱。从图 4 可以看出，不同电解质体系下制备的涂层都含有 MgO(方镁石)相，根据电解液成分不同，涂层又分别含有 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (法林石)相、 Mg_2SiO_4 (镁橄榄石)相和 MgAl_2O_4 (尖晶石)相。这说明来自电解液的阴离子有效地参与了反应，并形成了相应的电解液特定相。不同相的形成可以从以下反应^[27-28]中得到解释：



对于磷酸盐体系，如图 4(a) 所示，处理不同时间的涂层都出现了 MgO 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 相的衍射峰，说明涂层的形成是基体氧化和阴离子化合物成膜这 2 种方式同时进行的。对于硅酸盐体系，如图 4(b) 所示，处理不同时间的涂层都有 MgO 和 Mg_2SiO_4 相存在，而且随着处理时间的增加， Mg_2SiO_4 相的衍射峰增强。这主要是硅酸盐体系涂层的形成前期是以基体自身的氧化反应为主，后

期则是 Mg^{2+} 与 SiO_3^{2-} 发生反应生成 Mg_2SiO_4 。对于铝酸盐体系，如图 4(c) 所示，涂层前期 MgAl_2O_4 相衍射峰强度较强，但是，随着处理时间的增加， MgAl_2O_4 相衍射峰强度变弱，MgO 相的衍射峰变强，这是由于前期涂层以 Mg^{2+} 与 AlO_2^- 离子反应生成 MgAl_2O_4 为主，后期是基体的氧化反应增加，生成 MgO，但整个过程还是以 Mg^{2+} 与 AlO_2^- 离子反应为主。 θ 为衍射角。

2.3 电化学腐蚀性能测试

采用动电位极化测试比较了 3 种电解液中制备的微弧氧化涂层的耐腐蚀性能。图 5 为 3 种涂层以及 AZ91 镁合金基底在 SBF 中测得的动电位极化曲线，极化曲线的拟合结果如表 3 所示，腐蚀电位 E_c 、腐蚀电流密度 I_c 由这些数据得出。极化电阻 R_p 由以下的 Stern–Geary 方程^[24] 确定：

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303 I_c (b_a + b_c)} \quad (5)$$

式中： b_a 为阳极极化斜率； b_c 为阴极极化斜率。

根据文献 [29]，裸合金 AZ91 的腐蚀电位为 -1.55 V ，腐蚀电流密度为 $1.88 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$ 。通过比较表 3 中的参数值可以发现，在 3 种电解液中

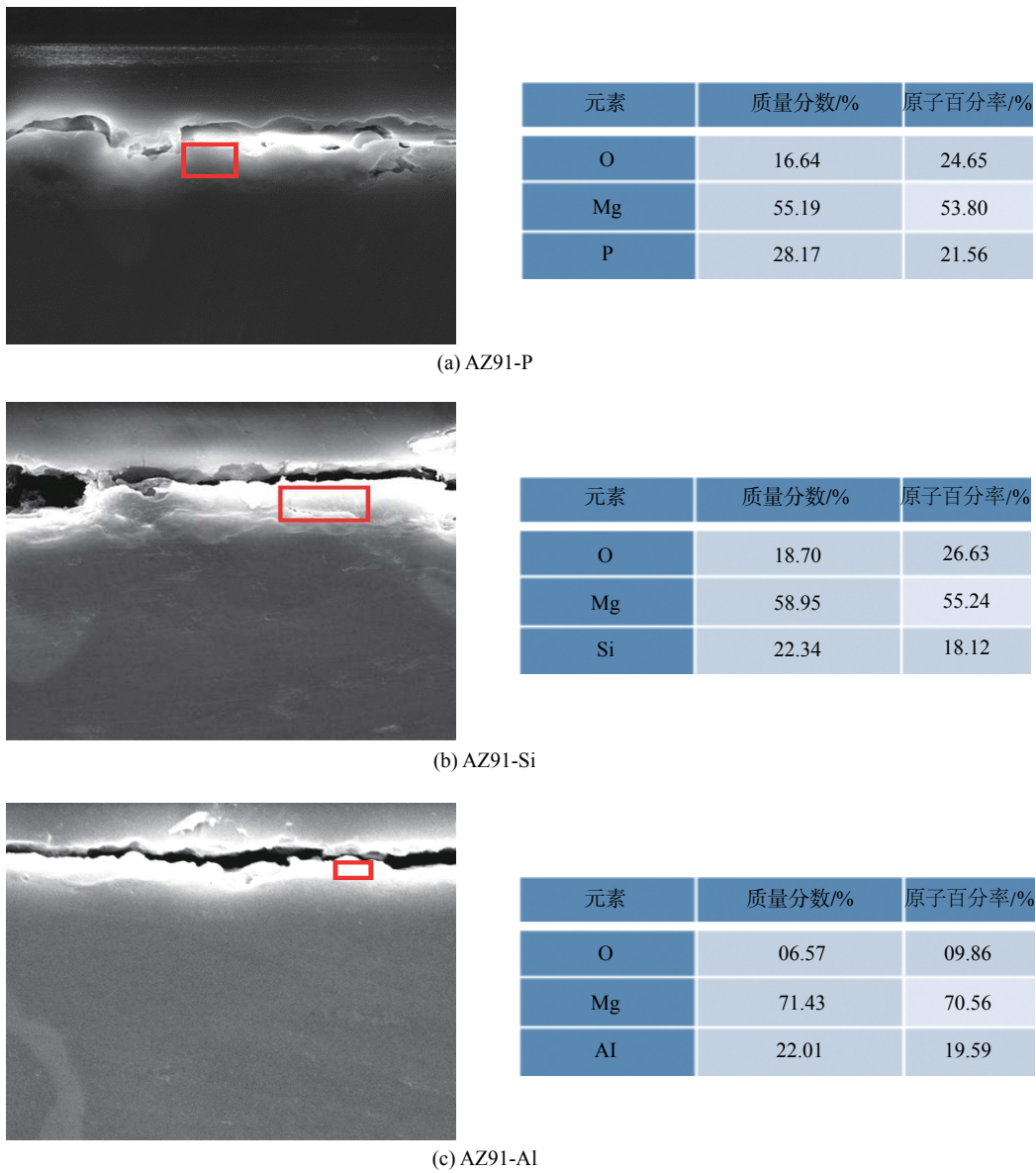


图 3 不同电解液体系下微弧氧化 30 min 形成的 MAO 涂层样品的横截面及 EDS 能谱

Fig.3 Cross-section and EDS spectra of MAO coatings under different electrolyte systems

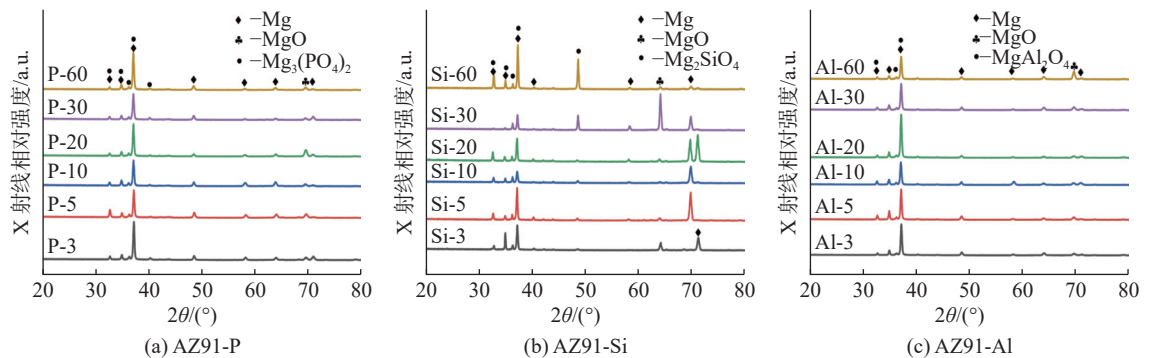


图 4 不同电解液体系下微弧氧化 30 min 后 MAO 涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of MAO coatings under different electrolyte systems

制备的微弧氧化涂层都提高了镁合金的腐蚀电位并降低了腐蚀电流密度，对镁合金基体起到了腐蚀防护作用，但防护的效果却不同。从磷酸盐电解液中获得样品的 E_c 与从硅酸盐电解液和铝酸

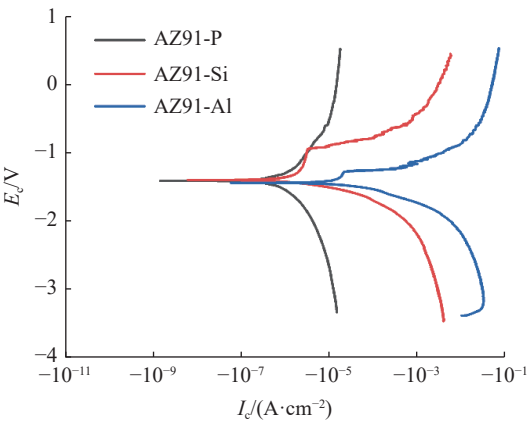


图 5 不同电解液体系下 30 min 形成的 MAO 涂层在 SBF 中测得的动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of MAO coatings measured in SBF under different electrolyte systems

表 3 不同电解液体系下 MAO 涂层在 SBF 中测得的动电位极化曲线的拟合结果

Tab.3 Fitting results of the potentiodynamic polarization curves of MAO coatings measured in SBF under different electrolyte systems

样品	E_c/V	$I_c/(A \cdot cm^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot cm^{-2})$
AZ91-P	-1.422	8.25×10^{-7}	2.93×10^7
AZ91-Si	-1.410	1.792×10^{-6}	3.02×10^7
AZ91-Al	-1.451	2.13×10^{-5}	2.12×10^6

盐电解液中获得的不大。同时，从磷酸盐电解液中获得样品的 I_c 比从硅酸盐电解液中的略高。磷酸盐涂层的较高耐蚀性主要有 2 个原因。第 1 个原因是磷酸盐涂层的厚度较厚。根据图 3 中截面形貌计算分析可知，处理 30min 时，磷酸盐涂层的厚度在 5.1 μm 左右，硅酸盐涂层的厚度约为 4.5 μm ，铝酸盐涂层的厚度约为 2.5 μm 。此外，基材和磷酸盐多孔层界面处的致密阻挡层可防止腐蚀介质向基材扩散，从而降低腐蚀速率。第 2 个原因是涂层化学成分之间的差异。硅酸盐涂层主要由镁橄榄石组成，铝酸盐涂层主要

由尖晶石组成，而磷酸盐涂层主要由法林石组成。在 SBF 溶液中，法林石相更稳定，该相的存在可抑制磷酸盐涂层的快速腐蚀^[30-31]。但是，磷酸盐涂层孔隙尺寸较大，这对耐腐蚀性有不利影响。然而，磷酸盐涂层的整体耐腐蚀性是优于硅酸盐涂层和铝酸盐涂层的，这主要归因于磷酸盐涂层具有更大的厚度。

2.4 润湿角和粗糙度测试

图 6 显示了不同电解液体系下处理不同时间的 MAO 涂层的润湿角 (WCA) 图像，对于磷酸盐体系电解液 MAO 涂层，随着处理时间的增加，涂层润湿角缓慢增大，但在处理 30 min 时处于最小值，这是由于随着处理时间的增大，涂层表面孔隙率变小，但是会出现微裂纹；对于硅酸盐体系电解液 MAO 涂层，对于处理不同时间的 MAO 涂层，其润湿角变化不大，但在 30 min 时最小，约为 109°；铝酸盐体系电解液 MAO 涂层随着处理时间增加，润湿角呈逐渐减小趋势，在 30 min 时最小，约为 110°，但在 60 min 时又增大。当润湿角小于 90°时，材料表现为亲水性，当大于 90°时，表现为疏水性，在 3 种电解液体系中，磷酸盐体系总体润湿角小于 90°，呈亲水性，而硅酸盐体系和铝酸盐体系的润湿角均大于 90°，呈疏水性。这是由于铝酸盐体系 MAO 涂层的表面孔隙较小，而磷酸盐体系处理得到的 MAO 涂层的表面孔隙较大，且粗糙度较大。

图 7 为不同电解液体系下 MAO 涂层的粗糙度随处理时间的变化。与其他体系相比，铝酸盐体系电解液制备的涂层的粗糙度总体最小，说明对于铝酸盐体系制备的复合涂层表面比较均匀平整，且在微弧氧化初期粗糙度较大；随着处理时间的增加，硅酸盐体系电解液制备的 MAO 涂层的粗糙度逐渐下降，但总体粗糙度比铝酸盐体系大，这归因于硅酸盐体系 MAO 过程中放电通道中

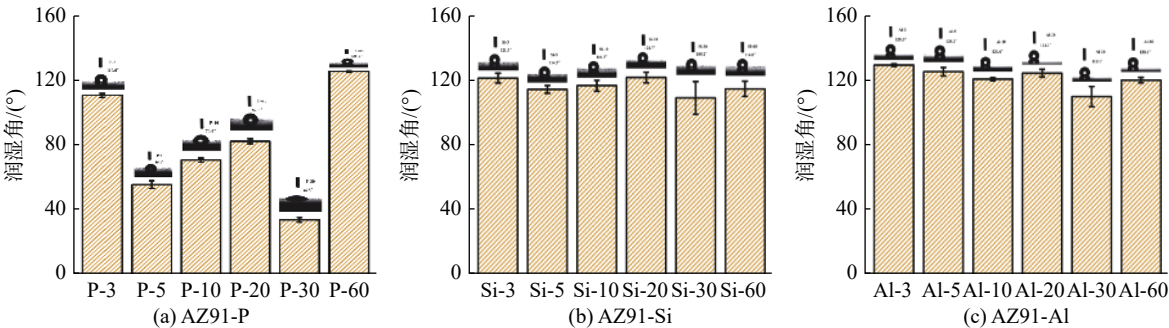


图 6 不同电解液体系下微弧氧化 30 min MAO 涂层的润湿角随处理时间的变化

Fig.6 Variation of wetting contact angle of MAO coatings with treatment time for different electrolyte systems

生成的熔融状产物受到的冲力更大, 表面产生的堆积物更加杂乱; 磷酸盐体系制备的涂层的粗糙度总体数值较大, 说明其涂层表面比较粗糙, 其原因可能是由于磷酸盐体系制备的 MAO 涂层表面孔隙较大而且分布不均匀, 表面存在一些微裂纹。

2.5 结合力测试

涂层与基体之间的结合强度是植入人体内的涂层材料非常重要的力学性能, 它关系到涂层在人体内的耐腐蚀性和抗菌性, 所以, 结合力是评价涂层性能的重要指标之一。图 8 为不同电解液体系 MAO 涂层的划痕试验和三维图像结果, 当划痕周围出现大面积脱落物以及裸露的基体时, 说明压头在此位置到达膜基界面, 并在此后开始发生了膜基脱落的现象。所以, 该位置压头的载荷即涂层与基体的临界载荷 L_c 。如图 8(a) 所示, 在处理 30 min 时, 磷酸盐体系涂层的临界载荷最大, 约为 15.53 N, 硅酸盐体系次之, 约为 13.45 N, 铝酸盐体系最小, 约为 10.88 N, 这可能是同涂层的厚度有关系。总体而言, MAO 涂层的结合力较高, 高结合强度主要归因于等离子放电过程中的烧结作用。等离子放电的通道内部具有的高温高压环境, 使得基体合金熔融, 与涂层成分之间发生相互扩散, 且在电解液的冷却作用下发生快速凝固, 从而使两者之间形成冶金结合^[32]。而在磷酸盐体系中, 大的等离子放电的通道会产生大火花, 因而产生较大的表面微孔, 在等离子通道内部放电产生大火花的同时会产生更大的烧结作用, 使磷酸盐体系的结合力大于硅酸盐体系和铝酸盐体系。而硅酸盐体系和铝酸盐体系的表面孔径较小, 等离子放电通道内部的烧结作用更弱, 结合力较小。

2.6 SBF 浸泡试验

图 9 为不同电解液体系下 MAO 处理 30 min 的

样品在 SBF 中浸泡 21 d 后的表面形貌图, 图 10 为 MAO 处理 30 min 在 SBF 中浸泡 21 d 后的表面元素分布图。样品涂层经过 21 d 浸泡后, 表面出现块状裂纹, 而原本表面的孔隙消失不见, 随之产生的是堆积的腐蚀产物。与其他涂层相比, 硅酸盐体系涂层的裂纹扩展得更宽更深, 表明腐蚀性介质通过裂纹和孔渗入涂层, 使这些薄弱区域更容易碎裂。元素成分分析表明, 腐蚀产物主要包含 Ca, Mg, P, O, Cl, K 等元素, 且 Ca 和 P 元素分布较多, 随着浸泡时间的增长, 磷灰石在陶瓷层表面沉积。研究表明, 碱性环境中 Ca 和 P 元素的存在会促进 SBF 溶液中骨样磷灰石的形核^[33]。在 SBF 中, 含 Ca, P 元素的相水解生成 Ca^{+} , OH^{-} , HPO_4^{2-} 等离子物质, 多孔且粗糙的氧化膜层表面引起陶瓷膜中羟基磷灰石、 $Ca_2P_2O_7$ 和其他磷灰石的成核, 并且磷化钙具有出色的生物活性。

图 11 为 MAO 涂层在 SBF 中浸泡降解模型。结合图 9 和图 10 可知, 随着腐蚀行为的进行, 涂层表面的微裂纹逐渐增大, 在样品表面和微裂纹处产生了腐蚀产物堆积, 对涂层起到了一定的保护作用, 能够有效地阻碍腐蚀的进行。此时, 涂层除存在一些微裂纹以外, 仍具有较高的完整度, 并且由 EDS 结果可知, 腐蚀产物为钙磷化合物, 腐蚀产物的堆积过程为涂层提供了良好的生物相容性。

图 12 为不同电解液体系下 MAO 处理 30 min 的样品在 SBF 中浸泡 21 d 后的极化曲线图, 对极化曲线的拟合结果如表 4 所示。从图 12 中可以看出, 在 SBF 浸泡 21 d 后, 涂层试样的腐蚀电位都得到了提高, 原因可归结为浸泡过程中腐蚀产物和钙磷盐沉积物对于涂层的覆盖作用。腐蚀电位的提高表明浸泡过程中带涂层的镁合金样品腐蚀速率是逐渐降低的。浸泡后的硅酸盐体系涂层腐

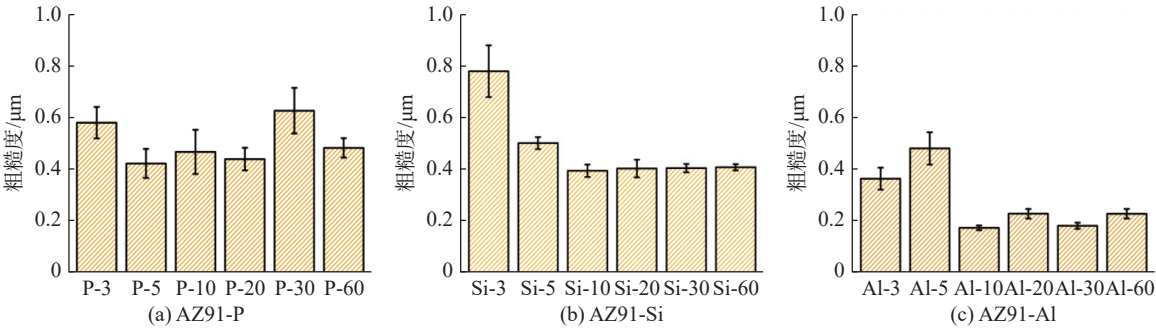


图 7 不同电解液体系下微弧氧化 30 min MAO 涂层的粗糙度随处理时间的变化

Fig.7 Variation of roughness of MAO coatings with treatment time for different electrolyte systems

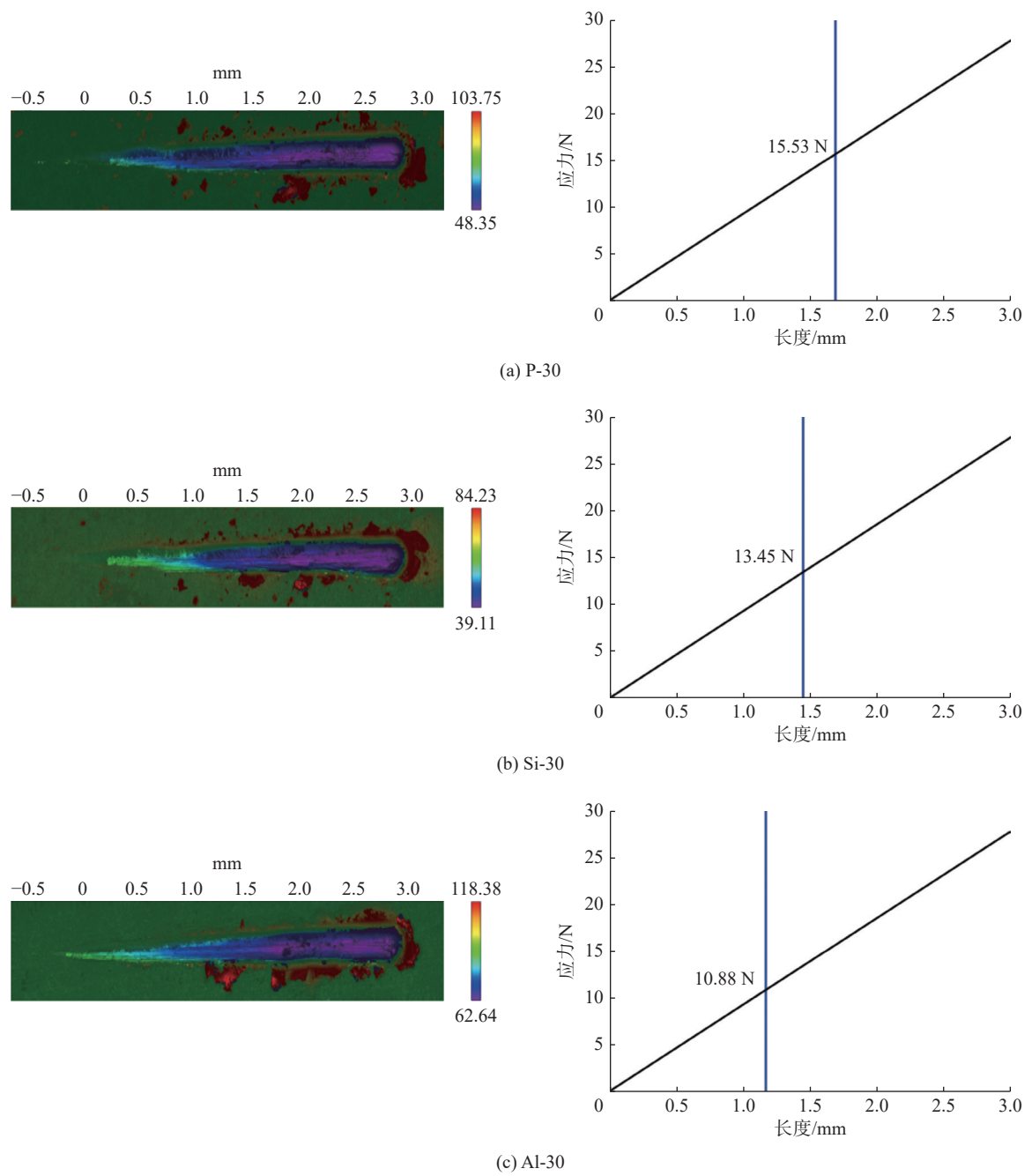


图 8 不同电解液体系 MAO 涂层的划痕试验和三维图像结果

Fig.8 Scratch test and 3D image results of MAO coatings with different electrolyte systems

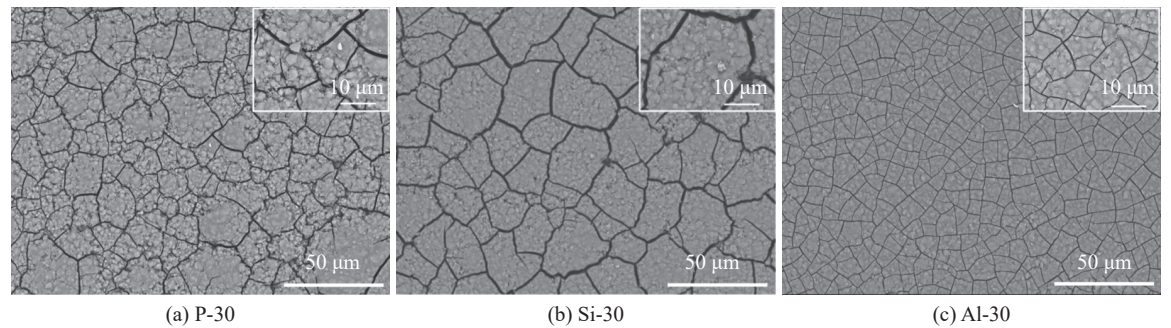


图 9 不同电解液体系 MAO 涂层在 SBF 中浸泡 21 d 后的表面形貌

Fig.9 Surface morphology of MAO coatings under different electrolyte systems after immersion in SBF for 21 days

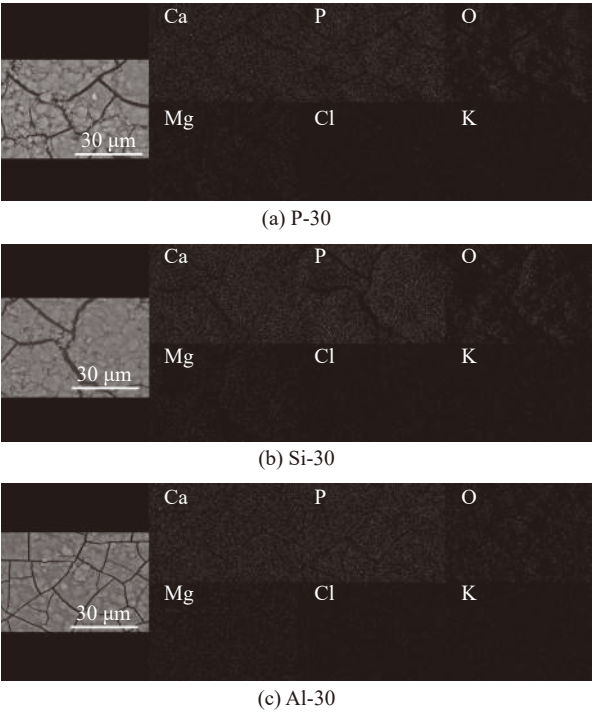


图 10 不同电解液体系 MAO 涂层在 SBF 中浸泡 21 d 后的表面元素分布

Fig.10 Surface element distribution of MAO coatings under different electrolyte systems immersion in SBF for 21 days

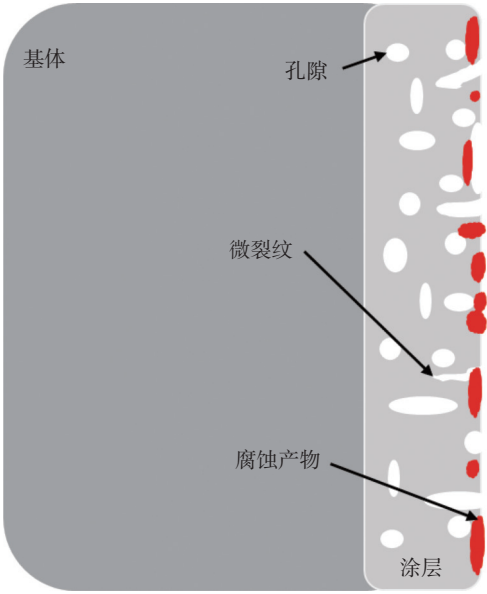


图 11 MAO 涂层在 SBF 中浸泡降解模型

Fig.11 Model of MAO coating degradation by immersion in SBF

蚀电位最高, 耐蚀性最好。这可能是由于 Mg_2SiO_4 镁橄榄石的分解可形成负硅醇基团 (Si-OH^-), 通过这种方式, 可以诱导 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 离子沉积^[34]。因此, 从上述结果可知, 硅酸盐涂层可以比磷酸盐涂层具有更好的磷灰石形成能力,

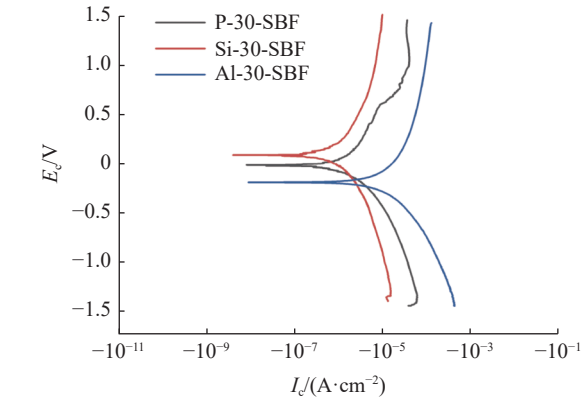


图 12 不同电解液体系下 MAO 涂层在 SBF 中浸泡 21 d 后的极化曲线

Fig.12 Potentiodynamic polarization curves of MAO coatings under different electrolyte systems after immersion in SBF for 21 days

表 4 不同电解液体系下 MAO 涂层在 SBF 中浸泡 21 d 后测得的动电位极化曲线的拟合结果

Tab.4 Fitting results of the potentiodynamic polarization curves of MAO coatings under different electrolyte systems after immersion in SBF for 21 days

样品	E_c/V	$I_c/(A \cdot cm^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot cm^{-2})$
P-30	-0.0195	9.82×10^{-7}	7.6×10^7
Si-30	0.0852	6.23×10^{-7}	3.08×10^8
Al-30	-0.1960	6.70×10^{-6}	2.32×10^7

其特殊的成分可以促进磷酸钙在其表面成核^[26]。

3 结 论

a. 采用 3 种电解液体系对 AZ91 镁合金进行微弧氧化处理, 比较了 3 种 MAO 涂层的表面形貌、涂层厚度和物相组成), 3 种电解液体系的 MAO 涂层均能不同程度地提高镁合金的耐蚀性能, 但是, 磷酸盐体系耐蚀性强于硅酸盐体系, 铝酸盐体系耐蚀性最差。

b. 3 种电解液体系处理得到的 MAO 涂层中, 磷酸盐体系润湿角总体最小, 铝酸盐润湿角最大, 硅酸盐次之。铝酸盐体系电解液制备的涂层的粗糙度总体最小; 随着处理时间的增加, 硅酸盐体系电解液制备的 MAO 涂层的粗糙度逐渐下降, 但总体粗糙度比铝酸盐体系大, 磷酸盐体系制备的涂层的粗糙度总体数值较大, 说明其涂层表面比较粗糙。MAO 涂层的结合力较高, 高结合强度主要归因于等离子放电过程中的烧结作用。磷酸盐体系涂层的临界载荷最大, 硅酸盐体系次

之, 铝酸盐体系最小, 这可能是与涂层的厚度有关系。

c. 3种电解液体系微弧氧化处理的样品在SBF中浸泡21 d后, 表面出现块状裂纹, 硅酸盐体系涂层的裂纹扩展得更宽更深。浸泡21 d后的样品耐蚀性得到了提高, 这主要归因于产生了腐蚀产物和钙磷沉积物在表面的堆积。

参考文献:

- [1] 李涛, 张海龙, 何勇, 等. 生物医用镁合金研究进展 [J]. *功能材料*, 2013, 44(20): 2913–2918.
- [2] 周莱, 徐翔, 王天畅, 等. 用于软骨下骨修复的镁基支架 [J]. *有色金属材料与工程*, 2023, 44(6): 18–35.
- [3] ZHAO D W, WITTE F, LU F Q, et al. Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: a review from clinical translational perspective[J]. *Biomaterials*, 2017, 112: 287–302.
- [4] 汪荣香, 洪立鑫, 章晓波. 生物医用镁合金耐腐蚀性能研究进展 [J]. *材料工程*, 2021, 49(12): 14–27.
- [5] 许东光, 马春华, 赵亚忠, 等. 生物医用镁合金材料的应用及耐蚀性研究进展 [J]. *材料保护*, 2021, 54(2): 131–139.
- [6] WITTE F, KAESE V, HAFERKAMP H, et al. In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(17): 3557–3563.
- [7] LIN Z S, WANG T L, YU X M, et al. Functionalization treatment of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys: a review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 879: 160453.
- [8] YAO W H, WU L, WANG J F, et al. Micro-arc oxidation of magnesium alloys: a review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 118: 158–180.
- [9] 翁文剑, 庄均珩, 林素雅, 等. 电化学沉积生物功能涂层的研究进展 [J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(11): 1539–1547.
- [10] ZHU Y Y, GAO W D, HUANG H D, et al. Investigation of corrosion resistance and formation mechanism of calcium-containing coatings on AZ31B magnesium alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487: 581–592.
- [11] AMARAVATHY P, KUMAR T S S. Bioactivity enhancement by Sr doped Zn-Ca-P coatings on biomedical magnesium alloy[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2019, 7(4): 584–596.
- [12] LI W C, LIU X B, DENG Z S, et al. Tough bonding, on-demand debonding, and facile rebonding between hydrogels and diverse metal surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(48): 1904732.
- [13] FARSHID S, KHARAZIHA M. Micro and nano-enabled approaches to improve the performance of plasma electrolytic oxidation coated magnesium alloys[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, 9(5): 1487–1504.
- [14] DAAVARI M, ATAPOUR M, MOHEDANO M, et al. Biotribology and biocorrosion of MWCNTs-reinforced PEO coating on AZ31B Mg alloy[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 22: 100850.
- [15] LIU Y, ZHANG Y, WANG Y L, et al. Research progress on surface protective coatings of biomedical degradable magnesium alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 885: 161001.
- [16] DA FORNO A, BESTETTI M. Effect of the electrolytic solution composition on the performance of micro-arc anodic oxidation films formed on AM60B magnesium alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(6): 1783–1788.
- [17] BAI L, CHEN Z J. Effect of electrolyte additives on anti-corrosion ability of micro-arc oxide coatings formed on magnesium alloy AZ91D[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(14): 1956–1963.
- [18] JIE J, HUAN L, LI X H. Friction and wear behavior of micro arc oxidation coatings on magnesium alloy at high temperature[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, 46(5): 1202–1206.
- [19] MASHTALYAR D V, NADARAIA K V, PLEKHOVA N G, et al. Antibacterial Ca/P-coatings formed on Mg alloy using plasma electrolytic oxidation and antibiotic impregnation[J]. *Materials Letters*, 2022, 317: 132099.
- [20] GHAFARZADEH M, KHARAZIHA M, ATAPOUR M. Bilayer micro-arc oxidation-poly (glycerol sebacate) coating on AZ91 for improved corrosion resistance and biological activity[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 161: 106495.
- [21] CHEN J X, ZHANG Y, IBRAHIM M, et al. In vitro degradation and antibacterial property of a copper-containing micro-arc oxidation coating on Mg-2Zn-1Gd-0.5Zr alloy[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, 179: 77–86.
- [22] HWANG M, CHUNG W. Effects of a carbon nanotube additive on the corrosion-resistance and heat-dissipation properties of plasma electrolytic oxidation on AZ31 magnesium alloy[J]. *Materials*, 2018, 11(12): 2438.
- [23] DUAN H P, YAN C W, WANG F H. Growth process of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D in silicate solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(15): 5002–5009.
- [24] CHEN H, LV G H, ZHANG G L, et al. Corrosion performance of plasma electrolytic oxidized AZ31 magnesium alloy in silicate solutions with different additives[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205:

S32–S35.

- [25] JALOTA S, BHADURI S B, TAS A C. Using a synthetic body fluid (SBF) solution of 27 mM HCO_3^- to make bone substitutes more osteointegrative[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2008, 28(1): 129–140.
- [26] SEYFOORI A, MIRDAMADI S, KHAVANDI A, et al. Biodegradation behavior of micro-arc oxidized AZ31 magnesium alloys formed in two different electrolytes[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 261: 92–100.
- [27] GHASEMI A, RAJA V S, BLAWERT C, et al. The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(9/10): 1469–1478.
- [28] WANG L S, PAN C X. Characterisation of microdischarge evolution and coating morphology transition in plasma electrolytic oxidation of magnesium alloy[J]. *Surface Engineering*, 2007, 23(5): 324–328.
- [29] QIU W, LI Y W, HUANG G, et al. Corrosion behavior of as-cast AZ91 magnesium alloy with VN particle additions in NaCl solution[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2023, 33(5): 1398–1410.
- [30] SONG Y W, SHAN D Y, CHEN R S, et al. Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2009, 29(3): 1039–1045.
- [31] XIN Y C, HU T, CHU P K. Degradation behaviour of pure magnesium in simulated body fluids with different concentrations of HCO_3^- [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(4): 1522–1528.
- [32] 马迅. 镁合金表面微弧电泳耐蚀层与载银抗菌层的制备与表征 [D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- [33] GANDOLFI M G, TADDEI P, TINTI A, et al. Alpha-TCP improves the apatite-formation ability of calcium-silicate hydraulic cement soaked in phosphate solutions[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2011, 31(7): 1412–1422.
- [34] KHARAZIHA M, FATHI M H. Synthesis and characterization of bioactive forsterite nanopowder[J]. *Ceramics International*, 2009, 35(6): 2449–2454.

(编辑: 黄 娟)

[上接第 145 页]

- [3] 张义, 莫旭辉, 钟志华, 等. 随机路面下菱形客车平顺性研究与优化 [J]. *中国机械工程*, 2011, 22(23): 2892–2897.
- [4] VAN NIEKERK J L, PIELEMEIER W J, GREENBERG J A. The use of seat effective amplitude transmissibility (SEAT) values to predict dynamic seat comfort[J]. *Journal of Sound and Vibration*, 2003, 260(5): 867–888.
- [5] 姚为民. 汽车座椅结构安全性与空气悬挂式座椅减振性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2005.
- [6] 金开利. 某新型轿车座椅系统试验模态与计算模态研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
- [7] 彭波. 某商用车驾驶员座椅的动态舒适性分析及优化 [D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [8] 陈少伟, 陈涛, 汤毅, 等. 车身接头刚度测量原理与测量装置设计 [J]. *中国机械工程*, 2017, 28(23): 2846–2852.
- [9] 王禹林, 李作康, 仇进生, 等. 直线导轨副综合静刚度测量装置及方法 [J]. *华中科技大学学报 (自然科学版)*, 2017, 45(9): 58–63.
- [10] 寇发荣. 汽车磁流变半主动座椅悬架动态特性的试验研究 [J]. *汽车工程*, 2015, 37(11): 1346–1352.
- [11] 郭立群, 王登峰, 秦民, 等. 商用车汽车座椅振动传递特性研究 [J]. *噪声与振动控制*, 2009, 29(4): 94–98.
- [12] 陈翔, 白月飞, 张林燕, 等. 考虑发动机与人椅系统的液压半主动悬架振动控制研究 [J]. *公路交通科技*, 2011, 28(1): 127–131, 137.
- [13] (美) 席尔瓦 C W. 振动阻尼、控制和设计 [M]. 李惠彬, 张曼, 侯蕾, 等译. 北京: 机械工业出版社, 2013.
- [14] 应怀樵, 刘进明, 沈松. 半功率带宽法与 INV 阻尼计法求阻尼比的研究 [J]. *噪声与振动控制*, 2006, 26(2): 4–6.
- [15] 熊志远, 王士军, 张龙, 等. 阻尼结构减振性能的测试及分析 [J]. *机械设计与制造*, 2020(8): 64–67.
- [16] 王生昌, 胡慧敏, 刘丹, 等. 乘用车振动舒适性评价及预测 [J]. *公路交通科技*, 2021, 38(5): 115–122.

(编辑: 董 伟)