

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2015.02.008

植酸对纯镁超声微弧氧化层防护性能的影响^{*}

魏方红, 李慕勤, 郭小娟, 李永江

(佳木斯大学 黑龙江省高校生物医学材料重点实验室, 黑龙江 佳木斯 154007)

摘 要: 针对纯镁超声微弧氧化贯穿性孔隙问题, 采用植酸对微弧氧化层进行转化处理, 探讨对氧化层的防护性影响。利用扫描电镜(SEM)研究植酸处理前后氧化层的形貌, 并借助能谱分析仪(EDAX)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)以及电化学腐蚀工作站等检测手段分析植酸处理前后氧化层的化学成分、官能团构成、耐腐蚀性能等, 并对植酸成膜机理进行研究。结果表明: 随着植酸浓度的增加, 超声微弧氧化层孔隙量减少, 更加致密均匀, 覆盖度提高, 表面富含磷酸基和羟基。其中植酸处理浓度为 7.5 g/L 时为最佳, 其膜层 C、P 元素含量最高, Mg 元素含量最低, 氧化层的自腐蚀电位正移最大, 自腐蚀电流密度下降, 氧化层的防护性能最好。

关键词: 超声微弧氧化; 植酸; 转化处理; 防护性能

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)02-0078-06

Effects of Phytic Acid on Protective Performance of Film Formed on Pure Magnesium by Ultrasonic Micro-arc Oxidation

WEI Fang-hong, LI Mu-qin, GUO Xiao-juan, LI Yong-jiang

(Key Biomedical Materials Laboratory of Colleges and Universities in Heilongjiang Province, Jiamusi University, Jiamusi 154007, Heilongjiang)

Abstract: To decrease the perfoliate pore of the oxide film through the ultrasonic micro-arc oxidation, phytic acid were adopted as conversion treatment. Its effect on protective performance of the film formed on pure magnesium by ultrasonic micro-arc oxidation were researched. The surface morphology, functional group and protective performance of mic-arc oxidation film before and after treated by phytic acid were studied by SEM, EDAX, fourier infrared spectrometer (FTIR) and electrochemical corrosion workstations, respectively. The results show that with the increasing of the phytic acid concentration, the pore amount of ultrasonic micro-arc oxidation film decreases, uniform density and coverage increases, and the film surface is rich in phosphate and hydroxyl. The samples show the best protective performance with most positive corrosion potential and lowest corrosion current and C and P element content on the film are the highest, while Mg element content is the lowest when the concentration of phytic acid is 7.5 g/L. Besides the formation mechanism of phytic acid conversion coating was also discussed.

Keywords: ultrasonic micro-arc oxidation; phytic acid; conversion treatment; protective performance

0 引 言

纯镁及镁合金由于其杨氏模量以及密度与

人骨质相近, 并具有适当的强度、良好的生物相容性和可降解性, 使之成为最具有潜力的医用金

收稿日期: 2014-10-30; **修回日期:** 2015-01-20; **基金项目:** * 佳木斯大学研究生科技创新项目(LZZ2014_012); 国家自然科学基金(31370979); 黑龙江省高校创新团队建设计划项目(2012TD010)

通讯作者: 李慕勤 (1955—), 女(汉), 教授, 博士; **研究方向:** 生物医学材料表面改性; **Tel:** (0454) 8618 700; **E-mail:** jmsdxlimuqin@163.com

网络出版日期: 2015-02-14 11:13; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150311.1009.008.html>

引文格式: 魏方红, 李慕勤, 郭小娟, 等. 植酸对纯镁超声微弧氧化层防护性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(2): 78-83. Wei F H, Li M Q, Guo X J, et al. Effects of phytic acid on protective performance of film formed on pure magnesium by ultrasonic micro-arc oxidation [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(2): 78-83.

属生物材料,也成为国内外可降解骨内固定材料的研究热点^[1-3]。但医用镁合金在体内降解速度过快,与骨组织生长不能达到匹配。因此,很多学者主要围绕镁合金纯化和镁合金表面防护处理进行了研究^[4-5],旨在控制镁合金降解速度,为其临床应用提供理论依据。微弧氧化技术是镁合金表面处理最有效的方法之一,通过微弧氧化镁表面自生的陶瓷膜与基体牢固结合,可提高其耐蚀性^[6]。Zhang X P等^[7]对比了采用微弧氧化方法前后 AZ91 合金的耐蚀和耐磨性能,发现微弧氧化后其耐蚀性和耐磨性均有所提高;通过改变镀液成分和工艺参数,也可调控膜层的性能^[8-9]。

课题组开发了超声-微弧氧化处理新工艺(Ultrasonic micro-arc oxidation, UMAO),超声微弧氧化是在超声波处理环境中工作,利用超声波技术的热效应、机械效应以及空化效应作用,加速液体质点的质量传输,从而缩短镁及其合金表面弧光放电产生瞬时高温高压作用的时间,生长出内层更加致密的陶瓷膜层^[10]。但陶瓷层仍存在着贯通的微孔,会造成液体介质浸入基体,影响陶瓷层的耐蚀性。因此,对微弧氧化层进行封孔后处理,是改善耐蚀性的一种有效的方法^[11]。

植酸($C_6H_{18}O_{24}P_6$)是从粮食等作物中提取的有机磷酸化合物,化学名称为环己六醇六磷酸酯,天然无毒,是一种少见的金属多齿螯合剂。易与金属离子发生配位反应,在金属表面形成一层致密的保护膜,有效地阻止腐蚀介质渗入金属表面,从而起到防护作用^[12-13]。刘会云等^[14]在 AZ31 变形镁合金表面制备了环境友好的植酸转化膜,在质量分数为 0.9% NaCl 腐蚀液中出现明显的钝化现象,耐腐蚀性能得到显著提高。崔秀芳^[15]等利用电化学方法制备了 AZ91D 镁合金表面植酸转化膜,明显提高了镁合金的耐蚀性,自腐蚀电流降低约 6 个数量级。

目前,植酸转化膜多用于镁合金表面单一处理。文中提出超声微弧氧化与植酸转化处理相结合,利用纯镁超声微弧氧化形成具有一定生物活性的 $MgSiO_3$ 陶瓷涂层,提高材料的生物活性,再通过植酸渗透到孔隙及陶瓷涂层中,制得纯镁超声微弧氧化-植酸化学转化膜层,解决氧化层贯穿孔隙的问题,在不降低生物活性条件下达到

防护作用。植酸浓度对氧化层转化处理是一个关键因素,植酸化学转化膜是如何形成的,是否提高纯镁超声微弧氧化层防护性能,是文中研究的一个重要内容。通过该研究,解决医用镁合金降解速度过快这一问题,为医用镁合金作为骨内固定材料,尽快实现临床应用提供理论依据。

1 材料及方法

1.1 超声微弧氧化层制备

试验材料为纯镁(Mg 质量分数为 99.9%),试样尺寸为 15 mm×15 mm×1.0 mm,微弧氧化处理前分别用 800 号、1 500 号砂纸打磨,然后依次用 H_3PO_4 (100 g/L)→蒸馏水→ $NaHCO_3$ (80 g/L)→蒸馏水清洗。

微弧氧化电解液采用 Na_2SiO_3 、KOH 和 KF 为主要成分的硅酸盐体系。超声微弧氧化处理是在脉冲电压为 300 V,占空比为 2.5%,脉冲频率为 500 Hz 的电源条件下进行的,其中辅助仪器超声波的频率为 60 kHz,超声功率为 50 W,阴阳极间距离为 45 mm,微弧氧化时间为 10 min。电解槽在超声波振荡环境下工作。纯镁片作为阳极,不锈钢作为阴极。将超声微弧氧化后的试样用蒸馏水冲洗干净后自然晾干备用。

1.2 植酸转化膜处理工艺

采用的植酸浓度为 50%,添加的 NaF、 H_3BO_3 和 NaOH 均为分析纯。将不同浓度(2.5、5 和 7.5 g/L)的植酸溶液中分别添加 30 g/L H_3BO_3 和 2 g/L NaF,并将配置好的溶液超声震荡混合均匀,用 10 mol/L NaOH 调节 pH 至 7~8,将微弧氧化后试样分别浸泡在 40 ℃植酸混合溶液中 10 min 后,取出晾干。

1.3 表征与分析

1.3.1 表面形貌及成分分析

采用带 FALCON60S 能谱分析仪(EDAX)的 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)分析观察氧化层的表面形貌与元素分布。

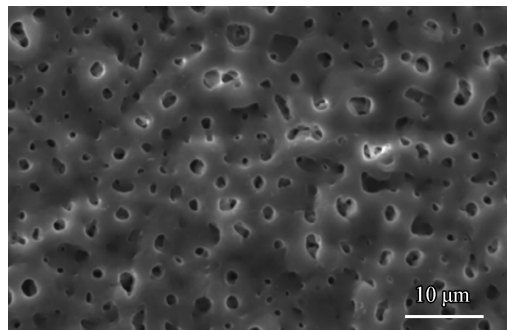
1.3.2 傅里叶变换红外光谱分析

分别从植酸处理前后的氧化层表面刮下粉屑,然后与 KBr 均匀混合后压成试样块,采用 VECTOR33 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)(德国布鲁克公司)在扫描波长为 400~4 000 cm^{-1} ,分辨精度为 4 cm^{-1} 的条件下进行 IR 测试。利用红

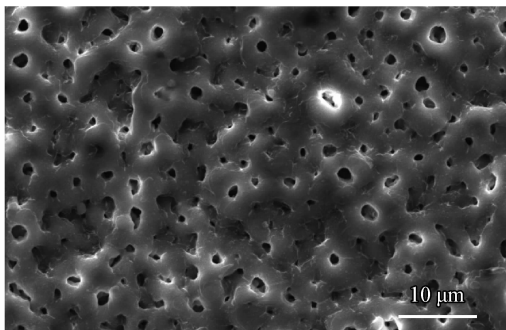
外光谱特性测定转化膜的分子的结构和化学键。

1.3.3 电化学腐蚀性能测定

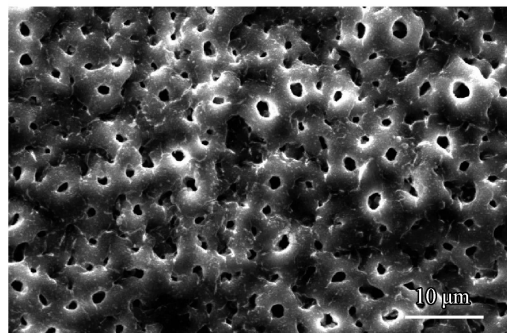
通过 VersaSTAT 3 电化学工作站,对植酸处理前后的氧化层进行电化学测量。用三电极体系,试样作为工作电极,饱和甘汞电极($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 饱和 KCl 溶液)作为参比电极,铂片作为对电极,0.9%的 NaCl 溶液(生理盐水)作为腐蚀溶液,扫描速度为 0.5 mV/s,有效暴露面积为 1 cm^2 。



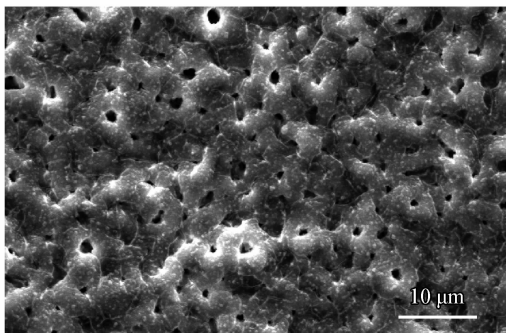
(a) 0 g/L



(b) 2.5 g/L



(c) 5 g/L



(d) 7.5 g/L

图1 不同浓度植酸处理前后氧化层的表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of the oxide films with different concentrations of phytic acid before and after treatment

象,当植酸浓度达到 7.5 g/L 时,表面均匀致密,孔隙填充良好,封闭效果较好。

2.2 氧化层表面成分

图2为植酸处理前后氧化层的表面能谱分析。微弧氧化层成分主要是由基体成分和镀液成分构成,主要成分为 Mg、O、Si,并含有少量 Na、F、K。经过植酸处理后其成分有 C、P 元素存在,并且随着植酸浓度的增加,膜层中 C、P 元素含量逐渐增加,而 Mg 元素含量逐渐下降。转化膜表面的 C、P 元素全部来源于植酸分子,以此可以推断,溶液植酸浓度的改变影响了植酸金属螯合物的形成以及化学转化膜的化学成分。

2.3 氧化层表面转化膜形成机理

纯镁超声微弧氧化之后,在其表面形成一层

2 结果与讨论

2.1 氧化层表面形貌

图1为植酸处理前后氧化层的表面形貌。微弧氧化层表面分布着孔隙大小不均匀的微孔,成为腐蚀介质到达镁基体的通道。经 2.5 g/L、5 g/L 及 7.5 g/L 植酸处理后的表面形貌,随着植酸浓度的增加,陶瓷层表面的孔径变小,无碎裂现

具有一定厚度且以 MgO 和 MgSiO_3 为主相的陶瓷层,此膜层存在着贯通的微孔。经过植酸转化处理后,利用毛细作用植酸浸入孔隙和氧化层表面,重新形成具有一定耐蚀性的膜层。这层膜与纯镁超声微弧氧化层相比,无论耐腐蚀性还是成分上均有较大不同。这主要是由于植酸分子结构中有 6 个磷酸基和 12 个羟基,这些磷酸基和羟基等活性基团在水溶液中具有较强的螯合能力,植酸在水溶液中电离后带负电荷,金属易失电子而带正电荷,因此,植酸中每个磷酸基中的 O 原子都可以作为配位原子与孔隙中的金属镁离子和陶瓷涂层中 MgSiO_3 中的 Mg^{2+} 进行络合,在陶瓷层及孔隙处发生化学吸附,形成稳定的螯合物膜层。其反应机理如下式所示:

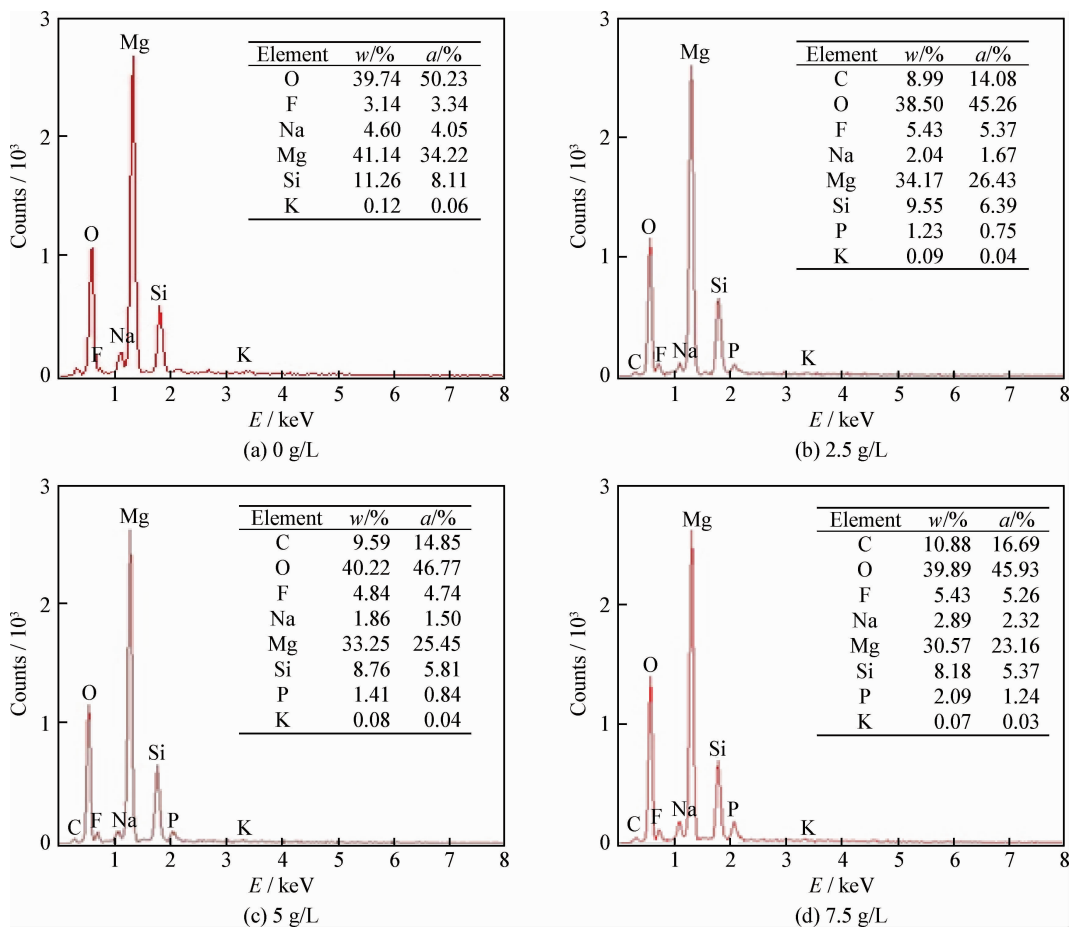
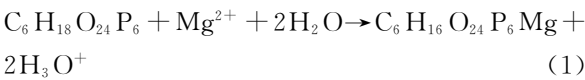


图 2 不同浓度植酸处理前后氧化层的表面能谱分析

Fig.2 EDS of the oxide films with different concentrations of phytic acid before and after treatment



为了验证上述分析,对植酸处理前后的氧化层进行红外测试,结果如图 3 所示。未经植酸处理的纯镁微弧氧化层表面在波数为 583 cm⁻¹ 处有 Mg—O 伸缩振动引起的特征峰,应为陶瓷膜中的 MgO 相;在波数为 1 064 cm⁻¹ 处有一 SiO₃—官能团的特征峰,分析应是陶瓷膜中的 MgSiO₃ 相;在波数为 2 921 cm⁻¹ 和 3 432 cm⁻¹ 处均有羟基(—OH)官能团特征峰,这可能来自于空气中形成的腐蚀产物膜中的氢氧化镁。经不同浓度植酸处理后氧化层的红外光谱图峰相对于植酸来说,均向左发生了微小偏移。这可能是因为植酸与贯穿孔隙处的金属镁离子以及陶瓷层的金属离子反应后吸附在氧化层表面,与之结合成不同的官能团影响了特征谱带的频率。植酸的主要特征峰是在 1 014 cm⁻¹ 处的磷酸基官能团、1 637 cm⁻¹ 处的磷酸氢基官能团和 3 496 cm⁻¹ 处的 —OH;而植酸

处理后的陶瓷层的主要特征峰与植酸的特征峰对应官能团特征峰发生了近 65 cm⁻¹ 的偏移,这说明孔隙处的镁离子及陶瓷涂层的镁离子主要是与植酸中的 OH⁻ 发生了金属络合反应,如反应方程式(1)所示。从傅里叶红外光谱分析结果可以

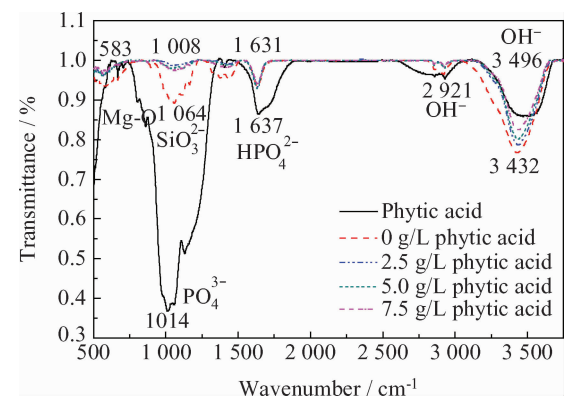


图 3 植酸和不同浓度植酸处理的氧化层的红外光谱图
Fig.3 Infrared spectrum of the phytic acid and oxide films with different concentrations of phytic acid after treatment

明显看出,经过植酸处理后的氧化层表面富含磷酸基和羟基。这些有机官能团的存在易于涂料在表面进行吸附,此结果使植酸转化膜技术在涂料应用方面具有重要意义。

2.4 氧化层防护性能

图 4 为植酸处理前后氧化层在生理盐水中的动电位极化曲线。表 1 是图 4 相应的电化学参数结果。经植酸处理后的氧化层自腐蚀电位均正移,而自腐蚀电流密度均降低;随着植酸浓度的增大,其自腐蚀电位越高,自腐蚀电流密度越低。这是由于植酸其独特的结构,在孔隙处及陶瓷层的表面又形成一层致密的保护膜,这层保护膜稳定性极强,大大地提高了氧化层的致密性,能有效地阻止腐蚀性离子进入镁基体,明显提高了氧化层的防护性能。

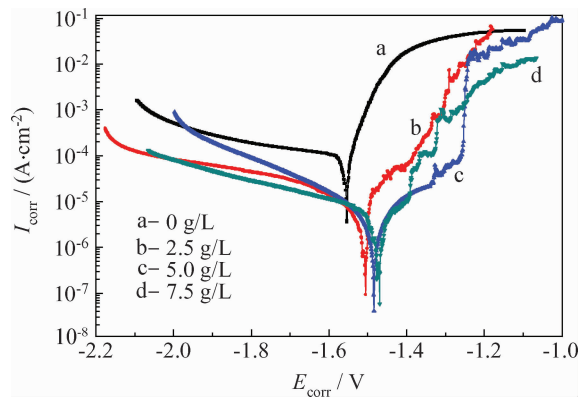


图 4 不同浓度植酸处理前后氧化层的塔菲尔曲线
Fig. 4 Polarization curves of the oxide films with different concentrations of phytic acid before and after treatment

表 1 不同浓度植酸处理的氧化层在 NaCl 溶液中的自腐蚀电压和自腐蚀电流密度

Table 1 Corrosion potential and corrosion current density of the oxide films with different concentrations of phytic acid before and after treatment in the NaCl solution

Concentration/(g · L ⁻¹)	<i>E</i> _{corr} /V	<i>I</i> _{corr} /(10 ⁻⁵ A · cm ⁻²)
0	-1.554	211.3
2.5	-1.506	5.665
5.0	-1.485	3.534
7.5	-1.469	3.446

3 结 论

(1) 植酸处理使纯镁超声微弧氧化层表面及

孔隙处形成一层致密的保护膜,与原氧化层相比有 C、P 元素生成,随着植酸浓度的增加,膜层中 C、P 含量提高,Mg 元素含量下降。

(2) 成膜过程是植酸中的磷酸基与纯镁超声微弧氧化表面孔隙及膜层中的 Mg²⁺ 发生了金属络合反应,生成了稳定的金属螯合物。

(3) 微弧氧化层经植酸转化处理后,自腐蚀电位提高了 85 mV,自腐蚀电流密度降低了两个数量级,起到保护作用。

参考文献

[1] BalaSrinivasan P ,Liang J, Blawert C, et al. Characterization of calcium containing plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy [J]. Applied Surface Science, 2010(256): 4017-22.

[2] Han G, Lee J Y, Kim Y C, et al. Preferred crystallographic pitting corrosion of pure magnesium in Hank's solution [J]. Corrosion Science, 2012, 63: 316-322.

[3] 刘伟, 常立民, 段小月, 等. 电流密度对含 Ca 和 P 镁合金微弧氧化膜性能的影响 [J]. 兵器材料科学与工程, 2013, 36 (4): 33-36.

Liu W, Chang L M, Duan X Y, et al. Effect of current density on performance of coatings containing Ca and P on magnesium alloy by micro-arc oxidation [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2013, 36(4): 33-36 (in Chinese).

[4] 李俊刚, 吕迎, 李慕勤, 等. 镁锂合金表面处理技术研究现状及展望 [J]. 材料保护, 2011, 44 (7): 38-42.

Li J G, Lv Y, Li M Q, et al. Research status and prospect of surface treatment technology for Mg-Li alloy [J]. Materials Protection, 2011, 44 (7): 38-42 (in Chinese).

[5] Zhao L C, Cui C X, Wang Q Z, et al. Growth characteristics and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure magnesium for biomedical applications [J]. Corrosion Science, 2010, 52: 2228-34.

[6] 王丽萍, 徐用军, 姚忠平. 植酸对镁锂合金微弧氧化膜的影响 [J]. 材料导报, 2012, 26(20): 357-370.

Wang L P, Xu Y J, Yao Z P. Effects of phytic acid on coating properties obtained by micro-arc oxidation on Mg-Li alloy [J]. Material Review, 2012, 26(20): 357-370 (in Chinese).

[7] Zhang X P, Zhao Z P, Wu F M, et al. Corrosion and wear resistance of AZ91D magnesium alloy with and without micro-arc oxidation coating in Hank's solution [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(20): 8523-8.

[8] Zeng R C, Sun X X, Song Y W, et al. Influence of solution temperature on corrosion resistance of Zn-Ca phosphate conversion coating on biomedical Mg-Li-Ca alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(11): 3293-9.

[9] Shi L L, Xu Y J, Li K, et al. Effect of additives on structure and corrosion resistance of ceramic coatings on Mg-Li alloy by micro-arc oxidation [J]. Current Applied Physics, 2010, 10(3): 719-723.

[10] 苗波, 李慕勤, 吕岩. 纯镁超声微弧氧化生物涂层植入体内 4 周的降解行为 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(3): 45-50. Miao B, Li M Q, Lu Y. Degradation behavior of ultra-sound micro-arc oxidation coating on pure magnesium after implanted four weeks [J]. China Surface Engineering, 2013, 26(3): 45-50 (in Chinese).

[11] 李慕勤, 刘江, 蔡丁森, 等. 纯镁超声微弧氧化-HF-Na₂SiO₃ 复合处理对生物涂层的影响 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(3): 50-56. Li M Q, Liu J, Cai D S, et al. Effect of pure magnesium ultrasonic micro-arc oxidation-HF-Na₂SiO₃ compound treatment on the bio-coating [J]. China Surface Engineering, 2014, 27(3): 50-56 (in Chinese).

[12] 杜仕国, 陈言坤, 鲁彦玲, 等. 成膜温度对 AZ91D 镁合金表面植酸转化膜的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(3): 213-217. Du S G, Chen Y K, Lu Y L, et al. Influence of processing temperature on performance of conversion coating on AZ91D magnesium alloy prepared in phytic acid solution [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2012, 24(3): 213-217 (in Chinese).

[13] 陈言坤, 鲁彦玲, 杜仕国. 镁合金表面植酸转化膜的研究进展 [J]. 材料保护, 2010, 43(10): 50-53. Chen Y K, Lu Y L, Du S G. Study on phytic acid conversion coatings for magnesium alloy [J]. Materials Protection, 2010, 43(10): 50-53 (in Chinese).

[14] 刘会云, 孙明仁, 唐光泽, 等. AZ31 镁合金植酸转化膜结构与耐蚀性能研究 [J]. 材料保护, 2011, 44(4): 195-197. Liu H Y, Sun M R, Tang G Z, et al. Structure and corrosion properties of phytic acid conversion coatings on AZ31 magnesium alloy [J]. Materials Protection, 2011, 44(4): 195-197 (in Chinese).

[15] 崔秀芳, 李庆芬. 镁合金表面植酸转化膜研究 I 植酸转化膜成膜机理与耐蚀性研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(3): 203-206. Cui X F, Li Q F. Study on phytic acid conversion coating for magnesium alloy (I): formation mechanism and corrosion resistance of phytic acid conversion coatings [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2007, 19(3): 203-206 (in Chinese).

(责任编辑: 常青)

• 本刊讯 •

《中国表面工程》被中国科技期刊开放获取平台(COAJ)收录

开放获取(Open Access,OA)是基于数字技术和网络技术,在尊重创作者知识产权的前提下,一种更便于用户获取和使用相关信息的开放式传播方式,是在公益出版的理念下发起的,即作者付费出版,读者免费使用。OA 出版不仅可以使科技信息的传播广度、深度、效度和速度得到提高,还可以促进科技信息在全世界范围的交流和应用。中国科技期刊开放获取平台(COAJ)正是基于 OA 理念发起的。

此外,中国科学院、中国国家自然科学基金委也于 2014 年 5 月 15 日正式发布公共资金资助的科研论文开放获取的政策声明,要求受资助或承担资助项目产生的已发表的科研论文通过机构知识库开放存储、并不晚于发表后 12 个月内公开发布。开放获取模式已经引起了国内出版界和学术界的广泛关注。

《中国表面工程》积极响应 OA 出版模式,已于 2014 年 11 月加入中国科技期刊开放获取平台(COAJ),从 2015 年起所有文章实行 COAJ 平台的 C 级开放获取模式,论文出版后立即缴存至 COAJ 平台,读者和作者可从 COAJ 平台或者我刊采编平台首页免费获取论文全文,从而为广大读者和作者更好的服务。

(本刊编辑部 供稿)