doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20171026001

纯镁微弧氧化载葛根素膜层的耐蚀性和体外生物活性模拟

彭书浩',李慕勤',刘 勇',王晶彦',李建军2,王 娇3

(1. 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; 2. 佳木斯大学 机械工程学院,黑龙江 佳木 斯 154007; 3. 哈尔滨焊接研究院有限公司,哈尔滨 150000)

摘要:为了制备一种能提高医用纯 Mg 微弧氧化膜层的耐蚀性和生物活性的膜层,对纯 Mg 表面进行超声微弧氧化 (Ultrasonic micro arc oxidation, UMAO),再将不同浓度的中药提取物葛根素添加到偶联剂硅烷水解液中,通过浸渍,获得载药膜层。通过 SEM 观察膜层表面形貌,傅里叶红外光谱分析官能团,并进行润湿角、电化学腐蚀及模拟体液 浸泡试验。结果表明:载药膜层有 Si-O-Si 骨架和苯环官能团产生,起到了封孔的作用,复合膜层润湿角增加了 48°,自腐蚀电流降低一个数量级,阻抗提高了约 188 kΩ。模拟体液浸泡膜层表面有羟基磷灰石 (Hydroxylapatite, HA) 生成。纯 Mg 经 UMAO,浸渍硅烷并载葛根素 (1.2 mg/mL),阻抗是 UMAO 组的 7 倍, Ca/P 比达到 1.55,形成的复合生物膜层具有良好的耐蚀性和生物活性。

关键词: 纯镁, 超声微弧氧化, 葛根素, 耐蚀性, 生物活性 中图分类号: TG174.451 文献标志码: A

文章编号:1007-9289(2018)03-0036-10

Corrosion Resistance and Vitro Biological Activity in Simulated Body Fluid of Micro Arc Oxidation Coatings on Pure Magnesium with Puerarin

PENG Shu-hao¹, LI Mu-qin¹, LIU Yong¹, WANG Jing-yan¹, LI Jian-jun², WANG Jiao³

Key Biomedical Materials Laboratory of Colleges and Universities in Heilongjiang Province, Jiamusi University, Jiamusi 154007, Heilongjiang;
 College of Mechanical Engineering, Jiamusi University, Jiamusi 154007, Heilongjiang;
 Harbin Welding Institute Limited Company, Harbin 150000)

Abstract: In order to improve the corrosion resistance and bioactivity of pure magnesium (Mg) for medical application, a coating was prepared on the surface of pure Mg after ultrasonic micro arc oxidation (UMAO). Then, the UMAO coatings were impregnated in the silane coupling agent hydrolysis solution with different concentrations of puerarin (a Chinese herb extract) for a drug-loaded coating. The morphologies and functional group of the coatings were characterized using SEM and FTIR. Moreover, wetting angle test, electrochemical corrosion test and immersion test in the simulated body fluid (SBF) were employed. The results show that Si-O-Si skeleton and functional group of the benzene ring appear on the drug-loaded coatings, which seals the holes. Besides, the wetting angles increase by 48°, and the self-corrosion current decreases by one order, and the impedances increase by 188 k Ω on the coatings. Hydroxyapatite (HA) appears on the coatings after soaking in SBF. The composite coatings have a good corrosion resistance and biological activity with 1.2 mg/mL puerarin addition after impregnating silane because the impedance increases by 7 times than that of the UMAO coating and the ratio of Ca to P is 1.55. **Keywords:** pure magnesium; ultrasonic micro-arc oxidation(UMAO); puerarin; corrosion resistance; biological activity

收稿日期: 2017-10-26; 修回日期: 2018-04-02

网络出版日期: 2018-05-09 09:10; 网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180509.0909.012.html

通讯作者: 李慕勤 (1955--), 女 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 生物医学材料的表面改性; E-mail: jmsdxlimuqin@163.com

基金项目: 国家自然科学基金 (31370979)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (31370979)

引文格式: 彭书浩, 李慕勤, 刘勇, 等. 纯镁微弧氧化载葛根素膜层的耐蚀性和体外生物活性模拟[J]. 中国表面工程, 2018, 31(3): 36-45. PENG S H, LI M Q, LIU Y, et al. Corrosion resistance and vitro biological activity in simulated body fluid of micro arc oxidation coatings on pure magnesium with puerarin[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(3): 36-45.

0 引 言

镁及其合金由于其可降解性成为国内外生物 医用材料研究的重点。但镁的电位低,在植入人 体中极易发生电化学腐蚀,体内降解速率过快, 在皮下产生的氢气超过人体的吸收范围,作为骨 内固定材料不能满足临床应用的需求。因此,如 何控制其腐蚀速率是研究的重点^[1-2]。

目前,对镁及其合金进行微弧氧化处理和硅 烷转化膜处理能够有效提高表面的耐蚀性。微弧 氧化电击穿表面产生的瞬时高温, 使镁表面形成 多孔的陶瓷层,其厚度可控,耐蚀性和耐磨性能 优异[3-4],但膜层仍有贯穿孔隙和裂纹存在[5-6]。硅 烷偶联剂是一种能与有机和无机膜层发生作用的 特殊有机化合物,在防止金属表面腐蚀有着广泛 的应用[7-8]。表面硅烷化处理是金属防腐领域一种 新型的环保、节能、低排放、低成本的处理技术, 可提高镁合金耐腐蚀性^[9-10]。Córdoba 和 Chen 等^[11-12] 在基体表面制备了硅烷膜,并掺杂其他物质,都 使基体的耐蚀性有了很大的提高。硅烷与金属偶 联的机理为硅烷水解成硅醇, 硅醇缩聚形成-Si-O-骨架,游离的羟基与金属表面碱处理的羟基形 成氢键,最后固化脱水形成稳定的共价键[13-14],但 多数还是用于镁合金表面单一处理,长期的有效 性还待提高。通过在硅烷中添加纳米粒子可使其 耐腐蚀性能有所提高[15-16]。

作为骨内固定材料, 植入体的感染一直是临 床上棘手问题[17]。在植入体植入的早期,细菌容 易在材料表面形成菌膜,产生大量菌落,导致炎 症的发生。因此, 植入体表面抗菌的特性是植入 成功的主要因素之一[18-19]。葛根为豆科植物野葛的 干燥根,是中国传统中药,具有极高的营养价值 和医药价值[20-21], 葛根素是从豆科植物野葛的根中 提取的有效成分,主要化学成分为黄酮类化合物 葛根黄酮,分子式为C21H20O9^[22-23],在临床应用 中主要剂型有片剂、注射剂等,具有抗炎、提高 免疫促进成骨细胞增殖和减少骨质疏松发生的概 率[24-25]。能否将中药提取物葛根素引入纯镁膜层, 促进骨生长,并赋予表面抗菌性少见报道。课题 组以多巴胺为偶联剂,将葛根素引入钛微弧氧化 膜层中,抗菌率达到 99.9%,并促进成骨细胞的 黏附、增殖、分化及碱性磷酸酶表达[26]。

综上所述,针对医用可降解镁及其合金的腐

蚀速率过快和临床感染问题,课题组提出将中药 提取物葛根素引入纯镁膜层, 赋予可降解医用纯 镁表面功能化的设计思想。采用超声波技术与微 弧氧化技术复合[27],使纯镁表面形成内致密外多 孔膜层;在硅烷偶联剂中添加中药提取物葛根 素,使硅烷水解液形成含有不同粒子复合浸渍 液,弥合到超声微弧氧化贯穿孔隙和表面, 使膜 内掺入不同浓度葛根素,进而解决微弧氧化贯穿 孔造成体液侵蚀镁基体的问题,并通过掺入葛根 素提高了膜层的生物性能,并已申报发明专利[28]。 因此, 在前期试验研究的基础上, 文中主要考察 硅烷偶联剂中添加不同浓度的葛根素,形成复合 膜层对耐蚀性和体外生物活性的影响。为将我国 中药瑰宝引入到生物材料中,实现促进骨生长, 并赋予 UMAO(Ultrasonic micro arc oxidation, UMAO) 涂层抗菌性功能,加快可降解镁在临床骨 内固定的应用,提供理论研究基础。

1 试验与方法

1.1 样品制备

试验采用的是 99.9 % 的纯镁,线切割加工成 10 mm×10 mm 和 15 mm×15 mm 的镁片,依次用 500、1 000、2 000 号的砂纸打磨,放入酒精中超 声清洗。用质量分数 10% H₃PO4 和 120 g/L 的 NaOH 依次分别处理 30 s,最后用蒸馏水清洗,达到去 油的目的。

微弧氧化电源为双极型脉冲电源 (哈尔滨工业 大学生产), 电压为 300 V, 脉宽为 50 µs, 频率为 500 Hz,时间为10 min,超声波的频率为60 kHz, 超声功率为 50 W。超声微弧氧化后的镁片用蒸馏 水清洗,并悬挂阴干。再将 UMAO 的镁片置于 120 g/L 的 NaOH 溶液中碱处理 1 h 后用蒸馏水冲 洗阴干。配置硅烷溶液,酒精:水:硅烷(KH-550) 体积比为 9:1:1, 用氨水将 pH 调到 8~9 之 间, 沉化 24 h 备用。取配好的硅烷水解液, 按载 药浓度为 1.2 mg/mL、2.0 mg/mL 配得硅烷载药溶 液。将超声微弧氧化碱处理的镁片浸渍硅烷溶液 中 30 s, 甩干, 重复 3 次, 晾干, 经过 80 ℃ 下固 化,得到膜层为硅烷(Silane coupling agent, SCA) 膜。按浸渍硅烷液的方法浸渍不同浓度硅烷 载药溶液得到载药为 1.2 mg/mL 膜层、载药为 2.0 mg/mL 的膜层。

1.2 表征与分析

采用带 FALCON60S 能谱分析仪 (EDAX) 的 JSM-6360LV 扫描电子显微镜 (SEM) 分析观察膜 层表面形貌和元素分布;使用德国 Brooke Corporation 制造的 D8-ADVANCE 型X 射线衍射 仪 (XRD), Cu 靶,初始角度为小角度 2°,扫描速 度 2θ 为 10°/min;使用 VECTOR33 型傅里叶变换 红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 在分辨精度为 4 cm⁻¹,扫描波长为 400~ 4 000 cm⁻¹ 的条件下,对从膜层表面轻刮下并与 KBr 混合的粉末,进行官能团检测;采用 JC2000C1 型接触测量仪测定膜层表面接触角,在试样表面 滴 0.5 mL 的蒸馏水,用摄像机拍摄稳定后的液 滴,对图像用量角法获得润湿角数值。

使用德国制造的 IM6e Princeton 400 电化学工 作站测定不同载药膜层的电化学腐蚀曲线和阻 抗。测试试样作为工作电极, 铂片作为辅助电 极, 用饱和甘汞电极作为参比电极。电化学测试 溶液为 9 g/L 氯化钠溶液生理盐水, 有效暴露面 积 1 cm², 扫描速度 0.5 mV/s; 模拟体液 (Simulated body fluid, SBF) 配方为日本 Kukobo 研究组研制,用盐酸与三羟甲基氨基甲烷调节 pH 至 7.4,与人体体液的 pH 值相符,模拟体液浸泡温度保持在 (37±0.5) ℃下,浸泡时间为 7 d 和 11 d,并对表面进行 SEM 观察、主要元素测定和 XRD 相分析,研究其体外生物活性。

2 结果与讨论

2.1 膜层的表面形貌和元素分布

载不同浓度葛根素膜层表面的 SEM 形貌和元 素分布见图 1。观察纯 Mg 的 UMAO 膜层 (图 1(a)), 低倍下其表面分布微孔,高倍下分布着由大量高 低不平小孔组成的交织网状结构;UMAO 膜层经 过硅烷浸渍后 (图 1(b)),其表面的孔洞被硅烷封 住,形成阻挡层,但有白色龟裂条纹产生,这可 能是微弧氧化膜层表面浸渍 SCA 膜层过厚造成, 干燥后膜层表面产生拉应力,造成龟裂;在高倍 下依然有微孔出现;图 1(c)(d)分别为载药 1.2 mg/mL 和 2 mg/mL 膜层的形貌,其空隙被填 满,有的孔被完全覆盖,但高倍下依然为凸凹不





(c) 1.2 mg/mL



平的表面,随着葛根素浓度增加表面变得不均匀。

制备 UMAO 膜层的硅酸盐镀液主要元素为 Mg、O、Si,并有少量的 F、Na、K 元素(图 2(a))。 当表面浸渍硅烷后,Si含量增加,并有新元素 N、C产生(图 2(b))。这主要是由于硅烷中含有 Si、N、C 元素。当硅烷中添加葛根素时,与纯 SCA 膜层相比 C 和 O 元素的含量增加,这是由于 葛根素是植物根提取物,主要是由 C、H、O 元素 构成(图 2(c)(d))。 微弧氧化生成陶瓷层 (图 1(a)),再碱处理使 表面附着羟基,硅烷水解生成的硅醇与 UMAO 膜 层表面羟基形成氢键,依靠毛细作用浸入孔隙 中,80℃下固化,硅醇与贯穿孔隙裸露的基体 Mg 脱水形成-Si-O-Mg-愈合了裂纹和孔隙,形成 具有耐蚀性的膜层 (图 1(b));掺杂醇溶解的葛根 素稀释了硅烷液,浸泡中与硅烷水解液中游离的 -OH 形成氢键或包裹在硅醇缩合的-Si-O-Si-骨架中,形成-层载葛根素复合膜层 (图 1(c)(d))。





Fig.2 Element content of coatings with puerarin under different concentration

2.2 膜层的表面形貌和元素分布 (FTIR)

图 3 为载不同浓度葛根素膜层的 FTIR 图。对 于 UMAO 组在 580 cm⁻¹ 左右处为强的 Mg-O 吸 收峰,900~1 100 cm⁻¹ 为SiO₃²⁻的 Si-O 键形成吸 收峰,说明膜层有 MgO 和 MgSiO₃ 相产生。

当浸渍硅烷后在 910 cm⁻¹ 左右出现 Si-OH 振 动峰,在 1 020~1 090 cm⁻¹ 出现强而宽的吸收峰, 这是由于硅烷 Si-O-Si 骨架的振动而产生的。当 在硅烷水解液中添加葛根素时,有新峰出现在 1 450 cm⁻¹ 和 977 cm⁻¹ 处,分别为苯环骨架弯曲振 动和苯环中-C-H-的弯曲振动峰, 葛根素含有 苯环, 说明被载入膜层中。

另外,载葛根素膜层在 910 cm⁻¹ 左右出现 Si-OH 振动减弱,这是由于葛根素的加入与硅 烷水解的羟基发生键合,使游离 Si-OH 减少, 导致吸收峰下降,但在 1 020~1 090 cm⁻¹ 依然有 硅烷骨架吸收峰存在。各种膜层在 1 639 cm⁻¹、 3 450 cm⁻¹ 为结晶 H₂O 和-OH 吸收峰, 2 860 cm⁻¹、 2 934 cm⁻¹ 为硅烷和葛根素中-C-H-的不对称伸 缩振动。



图 3 载不同浓度葛根素膜层的 FTIR

Fig.3 FTIR of coatings with puerarin under different concentrations

2.3 膜层的润湿角分析

图 4 显示的是载不同浓度葛根素膜层的润湿 角。UMAO 的润湿角为 9.38°, 亲水性优异。硅烷 浸渍后,润湿角为 52.71°,随着载药浓度的增 加,润湿角增加,但均小于 90°,说明亲水性减 弱。浸渍硅烷和载葛根素膜层,硅烷骨架相互交 互,使膜层更加致密,这相对于单纯的多孔微弧 氧化表面来说,减少了体液与表面的接触面积, 接触角变大,有可能减缓了人体体液向膜层的渗 入,提高了镁表面的耐蚀性。





Fig.4 Contact angles of coatings with puerarin under different concentrations

2.4 膜层的电化学腐蚀性

图 5 是载不同浓度葛根素膜层的极化曲线,可知相对于 UMAO,随着载药浓度的增加,SCA 膜层的自腐蚀电位略右移,1.2 mg/mL,2 mg/mL 的电位分别提高 20 mV 和 40 mV,自腐蚀电流逐渐下降,载葛根素的两组自腐蚀电流降低了 1 个数量级。图 6 是由软件 Zview 拟合的膜层阻抗等效电路模型,图 7 是载不同浓度葛根素膜层的阻抗和相应软件 Zview 拟合的阻抗,表1为载不同浓度 葛根素 膜层 的电化学参数。其中图 6 和表1的 Rs 代表溶液电阻, Rpo 代表孔内溶液电



图 5 载不同浓度葛根素膜层的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of coatings with puerarin under different concentrations



(b) UMAO, 1.2 mg/mL and 2.0 mg/mL

图 6 膜层阻抗的等效模型 Fig.6 Equivalent circuit model of coatings

阻, Qc1 代表膜层的容抗, 而对于 SCA 组, Qc2 为 SCA 层与微弧氧化层的双电层电容, Rp1 为微弧氧化表面腐蚀反应的极化电阻。可知载 药膜层阻抗是单纯微弧氧化的 9~10 倍, 是 SCA 膜层的 3~4 倍。由此可见,在硅烷中掺杂葛 根素,随着葛根素的含量增加,膜层自腐蚀电流 下降,阻抗升高。

电化学腐蚀试验中当试样浸泡到 0.9%NaCl 中,膜层与溶液会形成一个界面电容,遇到不同 的相就会形成一个新的界面电容。镁表面上的硅 烷载药膜层是一种无机与有机的复合膜层,外表 面主要是有机层,能够延缓 NaCl 溶液渗入镁基体 表面,降低了膜层的腐蚀速率。在做阻抗以及极 化曲线试验时,膜层在 NaCl 溶液中处于浸泡初 期,膜层的耐渗水性对镁的腐蚀速率影响很大。

图 6(a) 为 SCA 组的阻抗等效电路模型,为两 个时间常数的 EIS 等效电路,这说明在浸泡初期 NaCl 溶液均匀的渗入到 SCA 层和微弧氧化层之 间。图 6(b) 为 UMAO, 1.2 mg/mL, 2 mg/mL 的等 效电路模型。浸泡初期,对于 UMAO 膜层,







表1 载不同浓度葛根素膜层的电化学参数

Table 1	Electrochemical	parameters of	of coatings	with r	ouerarin at	different	concentrations
1 4010 1	Livenoviioninvai	parameters	or courings	······	a crarm a		e on e en a a a a

Coatings	$E_{\rm corr}$ / V	$I_{\rm corr} / (\mu A \cdot cm^{-2})$	Rs / Ω	$R \mathrm{p}_0 \ / \ \Omega$	$Qc_1 / (\mu F \cdot cm^{-2})$	Rp_1 / Ω	$Qc_2 / (\mu F \cdot cm^{-2})$
UMAO	-1.585±0.14	7.804±1.3	200	26 394	0.042		
SCA	-1.588±0.12	5.104±0.09	1000	30 000	0.256	31 000	0.256
1.2 mg/mL	-1.561±0.17	0.231±0.12	1000	186 840	0.058		
2.0 mg/mL	-1.545±0.09	0.212±0.15	1000	214 940	0.069		

NaCl 溶液还未渗透到镁基体。对于载药组,其形成的界面电容是掺杂葛根素形成的硅烷阻挡层与腐蚀溶液形成的。载药后的膜层阻抗增加,说明单纯在镁超声微弧氧化表面浸渍的 SCA 膜层不能最有效的提高耐蚀性。

从润湿角分析来说, 硅烷组与载药组的接触 角相差并不大, 阻碍水的渗入能力基本相同, 但 电化学腐蚀试验表明添加药物之后阻抗大大提 高, 这可能是由于交联在硅烷骨架之中的葛根素 分子起到了进一步封孔作用, 能够阻碍 Cl-的进 入,减缓膜层的腐蚀,防止了盐水浸入镁基体。 硅烷骨架膜层浸泡初期不能有效的阻挡 C□进入渗 入,而适当的添加大分子葛根素有助于提高 SCA 膜的致密性,阻挡溶液离子继续渗透,进而 提高膜层的耐蚀性。

2.5 体外模拟浸泡膜层的生物活性

图 8 是载不同浓度葛根素膜层浸泡前后的 XRD 图谱。图 9 和图 10 是载不同浓度葛根素膜 层浸泡 7 d、11 d 的 SEM 形貌。表 2 是膜层在 SBF



图 8 载不同浓度葛根素膜层在模拟体液浸泡前后的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of coatings with puerarin under different concentrations before and after soaking in SBF





(b) SCA, 7 d



(c) 1.2 mg/mL, 7 d

(d) 2.0 mg/mL, 7 d

图 9 载不同浓度葛根素膜层浸泡 7 天的 SEM 形貌

Fig.9 SEM images of coatings with puerarin under different concentrations after soaking for 7 days



(a) UMAO, 11 d

(b) SCA, 11 d



(c) 1.2 mg/mL, 11 d

(d) 2.0 mg/mL, 11 d

图 10 载不同浓度葛根素膜层浸泡 11 天的 SEM 形貌

Fig.10 SEM images of coatings with puerarin under different concentrations after soaking for 11 days

溶液浸泡后的 Ca/P 质量比。

浸泡前表面的主相为 MgSiO₃, MgO, 在浸 泡 11 d 后, MgSiO₃, MgO 的主峰强度 (34.8°, 42.9°) 下降,表明在浸泡过程中膜层发生了降解, MgO 在 62.3°的峰基本消失。但 UMAO 和添加 2 mg/mL 葛根素组在 32.9°,64.1°的峰增强,未进 行体外模拟浸泡时膜层没有 Ca 元素 (见图 2),体 外模拟 7 d 和 11 d,膜层表面有 Ca 元素产生,且 Ca/P 增加,并且 Mg 元素含量相对于浸泡前都明 显下降 (见表 2)。因此,推断经体外模拟后膜层表 面有 HA 生成。

SEM 观察 UMAO 浸泡 7 d, 11 d 表面依然清晰看到微弧氧化产生的小孔,在第 11 天时,表面有一层白色沉积物产生,这是由于体液中 Ca²⁺,

PO4³⁻在表面矿化的产物,见图 9(a)和图 10(a)。 SCA 组和载 1.2 mg/mL, 2 mg/mL 组由于有硅烷骨 架在表面覆盖,浸泡 7 d 后,膜层较为致密,且 载 1.2 mg/mL 组出现沉积的新膜层,元素分析主 要为 Ca、P,此时的 Ca/P 比达到最高为 1.51,新 生膜层应为钙磷膜层,钙磷膜层较厚,从模拟体 液液中取出干燥后发生开裂。浸泡 11 d 后,UMAO, SCA 两组表面有白色的沉积物增加,Ca/P 比也有 所提高; 而载药 1.2 mg/mL,2 mg/mL 组的 Ca/P 比下降,已生成的 HA 膜层由于生物活性 高,发生了降解,新生膜层生长速率小于降解速 率。其中,载药 1.2 mg/mL 膜层通过不同时间浸 泡,新生的白色沉积物较厚,膜层 Ca/P 增加,同 时生成 HA 相,表明膜层生物活性很好。

表 2 载不同浓度葛根素膜层浸泡不同时间的 Ca/P 质量比

		Table 2 Ca	/P of coatings wi	th puerarin under	different conce	entrations			
Mass fraction of element / %	7 days				11 days				
	UMAO	SCA	1.2 mg / mL	2.0 mg / mL	UMAO	SCA	1.2 mg / mL	2.0 mg / mL	
Mg	35.12	26.32	11.87	15.94	21.07	12.15	22.46	19.96	
0	39.13	42.53	44.25	39.26	38.23	35.57	37.73	39.61	
Ca	6.64	10.77	21.13	16.32	17.11	18.10	10.84	11.08	
Р	5.50	9.62	13.97	12.24	12.76	12.56	8.88	8.84	
Ca/P	1.20	1.11	1.51	1.33	1.34	1.44	1.22	1.25	

在模拟体液浸泡过程中,模拟体液最终会渗透到镁基体,引起镁的腐蚀,金属镁在模拟体液 中发生析氢腐蚀,对于在硅酸盐体系下,微弧氧 化表面的主相为 MgSiO₃, MgO,在表面又添加一 层载药 SCA 膜层,在模拟体液中发生腐蚀的过程 如下:载药 SCA 膜层开始对模拟体液有一定的阻 挡作用,但是膜层在浸泡下也会发生降解,此时

葛根素溶解到体液中, SCA 膜层发生降解:

$$Si - O - Mg + H_2O \rightarrow Si - OH + Mg - OH$$
 (1)

$$Si - O - Si + H_2O \rightarrow 2Si - OH$$
 (2)

随着浸泡时间的延长发生:

 $MgSiO_3+2OH^- \rightarrow SiO_3^{2-} + Mg(OH)_2$ (3)

 $MgO+H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$ (4)

模拟体液通过微孔渗透到镁基体,发生析氢腐蚀,使膜层周围的 pH 升高:

阳极:
$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^{-}$$
 (5)

阴极:
$$2H_2O+2e^- \rightarrow H_2+2OH^-$$
 (6)

这就导致了由于体液的浸泡, MgSiO₃, MgO 的峰在浸泡 11 d 下降, 且 Cl⁻对 Mg 的腐蚀 至关重要, Cl⁻会争夺氧离子的附着位点导致如下 反应的发生:

$2Cl^{+}Mg(OH)_{2} \rightarrow MgCl_{2}+2OH^{-}$ (7)

OH⁻不断富集,这样 Ca, P 离子在膜层周围 由于电荷的吸引在表面发生矿化,最终促进羟基 磷灰石的生成。

 $10CaHPO_4+2H_2O \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2\downarrow+4H_3PO_4$ (8)

3 结 论

(1) 纯镁 UMAO 膜层 主相为 MgO 相和 MgSiO₃,浸渍硅烷出现 Si-OH 振动峰和 Si-O-Si 骨架吸收峰,添加葛根素有苯环的弯曲振动和苯 环中-C-H-的弯曲振动峰出现,说明加入葛根 素的硅烷水解液浸入膜层孔隙和表面,发生了偶 (2) 相对于 UMAO,添加葛根素的 SCA 膜层 接触角度增加 48°,自腐蚀电位提高 20~40 mV,自腐蚀电流降低 1 个数量级。阻抗是 SCA 组的 3~3.5 倍,是 UMAO 组的 7~8 倍,复合膜层的耐蚀性显著提高。

(3) 模拟体液浸泡过程中,载药量为 1.2 mg/mL 时,羟基磷灰石相在 7 d 生成,且 Ca/P 比达到 1.55,生物活性远高于 UMAO 和 SCA 组。

参考文献

- HAGHSHENAS M. Mechanical characteristics of biodegradable magnesium matrix composites: A review[J]. Journal of Magnesium & Alloys, 2017, 5(2): 189-201.
- [2] ZHANG Y, FEYERABEND F, TANG S, et al. A study of degradation resistance and cytocompatibility of super-hydrophobic coating on magnesium[J]. Materials Science & Engineering C, 2017, 78: 405-412.
- [3] TANG H, GAO Y. Preparation and characterization of hydroxyapatite containing coating on AZ31 magnesium alloy by micro-arc oxidation[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 688: 699-708.
- [4] JIAN S Y, LEE J L, LEE H B, et al. Influence of electroless plating on the deterioration of the corrosion resistance of MAO coated AZ31B magnesium alloy[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 68: 496-505.
- [5] 李慕勤,刘江,蔡丁森,等. 纯镁超声微弧氧化-HF-Na2SiO3 复合处理对生物膜层的影响[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 compounded treat-

ment on the bio-coating[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(3): 50-56 (in Chinese).

- [6] GOLSHIRAZI A, KHARAZIHA M, GOLOZAR M A. Polyethylenimine/kappa carrageenan: Micro-arc oxidation coating for passivation of magnesium alloy[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 167: 185-195.
- [7] CHEN C, DONG S, HOU R, et al. Insight into the anti-corrosion performance of electrodeposited silane/nano-CeO₂, film on carbon steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 326: 183-191.
- [8] GU X N, GUO H M, WANG F, et al. Degradation, hemolysis, and cytotoxicity of silane coatings on biodegradable magnesium alloy[J]. Materials Letters, 2017, 193: 266-269.
- [9] ZHU R L, JIN Z, WEN G. Effect of silane on galvanic corrosion between EW75 magnesium alloy and TC4 alloy[J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2015, 44(8): 1838-1844.

- [10] ZHU H, YUE L, ZHUANG C, et al. Fabrication and characterization of self-assembled graphene oxide/silane coatings for corrosion resistance[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 304: 76-84.
- [11] CÓRDOBA L C, MONTEM M F, CORADIN T. Silane/ TiO₂, coating to control the corrosion rate of magnesium alloys in simulated body fluid[J]. Corrosion Science, 2016, 104: 152-161.
- [12] CHEN C, DONG S, HOU R, et al. Insight into the anti-corrosion performance of electrodeposited silane/nano-CeO₂, film on carbon steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 326: 181-191.
- [13] ROUZMEH S S, NADERI R, MAHDAVIAN M. Steel surface treatment with three different acid solutions and its effect on the protective properties of the subsequent silane coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 112: 133-140.
- [14] MAHDAVIAN M, RAMEZANZADEH B, AKBARIAN M, et al. Enhancement of silane coating protective performance by using a polydimethylsiloxane additive[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2017, 55: 244-252.
- [15] CORDOBA L C, MONTEMOR M F, CORADIN T, et al. Silane/TiO₂ coating to control the corrosion rate of magnesium alloys in simulated body fluid[J]. Corrosion Science, 2016, 104: 152-161.
- [16] EJENSTAM L, SWERIN A, PAN J, et al. Corrosion protection by hydrophobic silica particle-polydimethylsiloxane composite coatings[J]. Corrosion Science, 2015, 99: 89-97.
- [17] DWORSKY E M, HEGDE V, LOFTIN A H, et al. Novel in vivo mouse model of implant related spine infection[J].
 Journal of Orthopaedic Research Official Publication of the Orthopaedic Research Society, 2017, 35(1): 193-199.
- [18] JIA W, WU G, LIU X, et al. A decomposable silica-based antibacterial coating for percutaneous titanium implant[J]. International Journal of Nanomedicine, 2017, 12: 371-379.
- [19] FERRARIS S, SPRIANO S. Antibacterial titanium surfaces for medical implants[J]. Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications, 2016, 61: 965-978.
- [20] HAQUE B M M, HAQUE M N, MOHIBBULLAH M, et al. Radix puerariae modulates glutamatergic synaptic architecture and potentiates functional synaptic plasticity in primary hippocampal neurons[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2017, 209: 100-107.
- [21] HUANG Q, ZHANG H, XUE D. Enhancement of antioxidant activity of radix Puerariae and red yeast rice by mixed fermentation with monascus purpureus[J]. Food Chemistry, 2017, 226: 89-94.
- [22] 晏雨露,徐驿,赵继会,等.微针辅助条件下葛根素微乳的

经皮吸收研究[J]. 中草药, 2017, 48(1): 95-101.

YAN Y L, XU Y, ZHAO J H, FENG N P, et al. Enhancement of transdermal absorption of puerarin by microneedleassisted microemulsion[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2017, 48(1): 95-101 (in Chinese).

[23] 吴轶, 刘文惠, 黄芳, 等. 葛根总黄酮与葛根素提取工艺优
 化及增强结肠炎大鼠抗氧化能力[J]. 现代食品科技, 2017, 33(10): 117-126.

WU Y, LIU W H, HUANG F, et al. Optimization of extraction technology of total flavonoids and puerarin in rdix puerariae and their enhanced antioxidant capacity in colitis rats[J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(10): 117-126 (in Chinese).

- [24] CHEN J, CHEN P, QI H, et al. Puerarin affects bone biomarkers in the serum of rats with intrauterine growth restriction[J]. Journal of Traditional Chinese Medicine, 2016, 36(2): 211-216.
- [25] YUAN S Y, SHENG T, LIU L Q, et al. Puerarin prevents bone loss in ovariectomized mice and inhibits osteoclast formation in vitro[J]. Chinese Journal of Natural Medicines, 2016, 14(4): 265-269.

- [26] 蔡云云,李慕勤,肖月,等. 纯钛微弧氧化载葛根素生物膜 层生物相容性研究[J]. 中国体视学与图像分析, 2017, 22(1): 37-44.
 CAI Y Y, LI M Q, XIAO Y, et al. Biocompatibility of puerarin biofilm with pure titanium micro-arc oxidation[J]. Chinese Journal of Stereology and Image Analysis, 2017, 22(1): 37-44 (in Chinese).
- [27] 李慕勤,马臣,张爱琴,等.镁、钛表面超声微弧氧化载银抗 菌生物活性涂层制备方法: 200910072105.7[P]. 2011-12-07.

LI M Q, MA C, ZHANG A Q, et al. Magnesium, titanium surface ultrasound micro-arc oxidation silver antibacterial bioactive coating preparation: 200910072105.7[P]. 2011-12-07 (in Chinese).

[28] 李慕勤,彭书浩,王晶彦,等.一种纯钛口腔种植体微弧氧化-多巴胺偶联载中药涂层的制备方法:201611034630.6
 [P]. 2017-03-22.

LI M Q, PENG S H, WANG J Y, et al. Preparation method of traditional Chinese medicine pueraria for titanium alloy dental implant: 201611034630.6[P]. 2017-03-22 (in Chinese).

(责任编辑: 黄艳斐)

•本刊讯•

第七届高能束流加工技术国际学术会议将在南京召开

第七届高能束流加工技术国际学术会议(ICPBPT 2018)将于 2018年 10月 24-26日在南京召开。 高能束流加工国际学术会议每两年举办一次,是高能束流加工技术领域具有较高学术水平和影响力的国 际学术会议。会议旨在展示国内外高能束流加工技术的最新研究进展和发展趋势、促进国内外特种加工 技术学术交流、提升高能束流加工技术的应用研究水平,并为国内外知名高能束流加工技术研究单位提 供展示、交流平台。

此次会议将邀请国内外知名专家学者就高能束流加工技术的各研究方向作专题报告。会议将出版学 术论文摘要集,优秀会议论文全文将推荐在 International Journal of Lightweight Materials and Manufacture、《中国表面工程》等重要学术期刊上发表。征文范围包括先进激光器件技术、激光束加工 技术、电子束加工技术、离子束及等离子体加工技术、高能束流复合加工技术及与此相关的检测、控制、 评估、应用和设备研究等。

论文摘要请分别用中、英文简要介绍论文的主要观点。英文 300 字以内,中文 400 字以内。请将摘要以附件的形式通过在线注册投稿系统(https://icpbpt.info)提交或通过电子邮件发至会务组邮箱(pbpt_bamtri@163.com)。摘要截止日期为 2018 年 7 月 31 日,全文截止日期为 2018 年 9 月 30 日。

(本刊编辑部供稿)