

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190120001

淫羊藿苷含量对 Mg/UMAO/CS/IC 涂层性能的影响

王晶彦, 李慕勤, 张德秋, 王 静, 庄明辉, 彭书浩

(佳木斯大学 黑龙江省高校生物医学材料重点实验室, 佳木斯 154007)

摘 要: 为了研究淫羊藿苷含量对镁/超声微弧氧化/壳聚糖/淫羊藿苷 (Mg/UMAO/CS/IC) 涂层性能的影响, 并提高纯镁的耐蚀性, 采用电泳沉积 (EPD) 和 UMAO 技术在纯镁基体上制备 Mg/UMAO/CS/IC 涂层。采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、原子力显微镜 (AFM) 和傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 对涂层的特征进行分析。对不同样品在模拟体液中进行了电化学阻抗和动电位极化的腐蚀行为研究。结果表明: 当 IC 含量为 0.4 g/L 时 CS/IC 层具有较好的封孔效果。添加不同 IC 含量的 Mg/UMAO/CS/IC 涂层均由 Mg、MgO、CS 和 Mg_2SiO_4 组成。不同 IC 含量涂层的自腐蚀电流密度 (i_{corr}) 比 Mg 至少都低一个数量级, 能为镁基底提供更有效的保护。IC 含量为 0.4 g/L 时 Mg/UMAO/CS/IC 涂层的耐蚀性更好, 自腐蚀电流密度 ($1.667 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) 最小。Mg/UMAO/CS/IC 涂层可有效解决纯镁在临床骨内固定应用上降解过快的问题。

关键词: 纯镁; 超声微弧氧化; 电泳沉积; 淫羊藿苷; 耐蚀性

中图分类号: TG174.451

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)05-0086-09

Effects of Icaritin Contents on Properties of Mg/UMAO/CS/IC Coating

WANG Jingyan, LI Muqin, ZHANG Deqiu, WANG Jing, ZHUANG Minghui, PENG Shuhao

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

Abstract: To study the effects of icaritin contents on the characteristics of magnesium/ultrasonic micro-arc oxidation/chitosan/icaritin (Mg/UMAO/CS/IC), and enhance the corrosion resistance of pure magnesium, Mg/UMAO/CS/IC coating was prepared using a combined method of UMAO with electrophoretic deposition (EPD) technique on the Mg substrate. The coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Corrosion resistance was investigated by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization in a simulated body fluid (SBF) solution. The results show that the UMAO coating is well sealed by CS/IC coating with a content of 0.4 g/L IC. The coatings with various IC contents all consists of Mg, MgO, CS and Mg_2SiO_4 phase. The corrosion current density of the coatings with various IC contents are at least one order of magnitude lower compared with that of Mg substrate, which implies that it can provide a more effective protection for Mg substrate. With a content of 0.4 g/L IC, the Mg/UMAO/CS/IC coating has the best corrosion resistance, evidenced by the minimum corrosion current density ($1.667 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$). Mg/UMAO/CS/IC coating effectively solves the problem of high corrosion rate of Mg in clinical bone fixation applications.

Keywords: pure magnesium; ultrasonic micro-arc oxidation (UMAO); electrophoretic deposition (EPD); icaritin (IC); corrosion resistance

收稿日期: 2019-01-20; 修回日期: 2019-09-02

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

基金项目: 黑龙江省教育厅项目基本科研业务费基础研究项目 (2016-KYYWF-0564)

Fund: Supported by Research Funds from Heilongjiang Provincial Education Department Fundamental Research Project (2016-KYYWF-0564)

引用格式: 王晶彦, 李慕勤, 张德秋, 等. 淫羊藿苷含量对 Mg/UMAO/CS/IC 涂层性能的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(5): 86-94.

WANG J Y, LI M Q, ZHANG D Q, et al. Effects of icaritin contents on properties of Mg/UMAO/CS/IC coating[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(5): 86-94.

0 引言

近年来,生物可降解金属材料已经被广泛使用在生物医学应用上^[1-2]。镁合金是一种轻质金属,具有与天然骨相似的机械性能,特别是其弹性模量更接近于骨组织,能够将应力屏蔽效应降至最低^[3]。镁及其合金由于具有与天然骨相似的可生物降解性、无毒性和合适的机械强度适宜作为种植体材料^[4]。另外,镁和镁合金作为可生物降解金属凭借其优异的生物相容性和力学相容性,可作为整形外科植入物,引起了研究者的广泛兴趣^[5]。但金属对腐蚀性液体的固有反应会引起严重腐蚀,进而导致机械完整性急剧下降并释放大量的氢气,阻碍了镁和镁合金的临床应用。为了解决上述问题,尝试用表面改性涂层来提高镁和镁合金的耐腐蚀性^[6-8]。

在各种表面改性涂层中,微弧氧化(MAO)技术是最有前途的制备方法,获得的多孔氧化物层厚、硬并与 Mg 基体具有良好的结合强度。但在涂层形成过程中涂层具有很多的孔隙和微裂纹,这种空间缺陷为侵入性离子进入下层表面提供了通道,降低了涂层的有效保护性,尤其是弱化了早期对镁基体的保护作用^[9-12]。在镁合金表面上用超声微弧氧化(UMAO)方法制备陶瓷涂层,UMAO 涂层的耐腐蚀性优于 MAO 涂层,但仍具有微孔结构^[13]。多孔 MAO 长期的防腐性能限制了这种涂层的应用,这样密封 MAO 涂层的孔隙是进一步开发应用的必要条件^[14-15]。

聚合物涂层可作为后期 MAO 封孔的一种选择。虽然聚合物涂层不能与 Mg 基底良好结合,但镁合金微弧氧化技术后的 MAO 涂层可提供多孔表面或物理结合位点,有助于聚合物涂层与 MAO 涂层的结合^[16]。具有良好的生物活性、生物相容性、生物可降解性和抗菌性的壳聚糖(Chitosan, CS)作为载药系统和抗腐蚀层的应用越来越广泛^[17-19]。单一 CS 涂层并不是理想的表面处理方法,这样 CS 的复合涂层被广泛研究。CS 作为载药系统的研究中发现 CS 的—OH 和—NH₂ 基团能通过氢键作用与药物间具有键合作用^[20]。此外,在临床上许多中药都用于骨科疾病的治疗。因此,添加中药的骨替代物的研究越来越多^[21-22]。淫羊藿作为中国传统医药已经广泛用于治疗骨质疏松症、骨折和关节疾病^[23-24]。淫羊藿苷(Icariin, IC)

是从淫羊藿中提取的有效成分。大量研究表明淫羊藿苷能促进成骨细胞的增殖和分化^[25-26]以及抗菌消炎作用^[27]。而直接在纯镁表面电泳沉积(EPD)CS/IC 复合涂层则鲜有报道。

文中提出在纯镁表面通过超声微弧氧化(UMAO)和 EPD 表面技术复合制备 Mg/UMAO/CS/IC 涂层。引入中药提取物淫羊藿苷与壳聚糖发生化学连接,电泳沉积到超声微弧氧化表面,涂层的中药粒子还可作为添充剂起到抗腐蚀的作用,以解决微弧氧化通孔易蚀的问题。目前, Mg/UMAO/CS/IC 涂层的电化学特性仍然不清楚。Mg/UMAO/CS/IC 的耐蚀性研究尚未见报道。旨在深入了解中药提取物的耐蚀机制,并研究中药提取物 IC 的用量对其微观组织形貌、成分组成以及耐蚀性能等的影响。

1 试验与方法

1.1 试验材料

纯镁材料(东莞宜安科技股份有限公司)镁含量为 99.9%,尺寸:10 mm×10 mm×1 mm。壳聚糖 $M_w=200\ 000$ (国药集团化学试剂有限公司)。中药淫羊藿提取物单苷 98%(汉中天然谷生物科技股份有限公司)。

1.2 试样制备

纯镁试样先经砂纸逐级打磨后再用无水乙醇超声清洗 20 min 后晾干备用。纯镁 UMAO 试样制备:电解液由 Na₂SiO₃·9H₂O(15 g/L)、KOH(10 g/L)、KF(8 g/L)和 C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈(1 g/L)组成。超声微弧氧化试验设备为哈尔滨工业大学研制的复合脉冲微弧氧化电源,阳极为纯镁,阴极为不锈钢槽,电压 310 V,超声微弧氧化时间 10 min,脉冲频率 500 Hz,脉冲宽度 50 μs,辅助超声波频率 60 kHz,超声功率 50 W。试样超声微弧氧化后经清洗、干燥后备用。

电泳沉积壳聚糖/淫羊藿苷复合涂层的制备:超声微弧氧化试样电泳沉积前先将试样碱处理 1 h,碱处理液为 3 mol/L 的 NaOH 溶液。采用电泳沉积技术负载淫羊藿苷涂层。以碱处理后的纯镁 UMAO 试样作为阴极,不锈钢镀槽作为阳极。配置溶液 A:将 1.8 g 的 CS 加入到 600 mL 含有 6 mL 乙酸的去离子水中。溶液 B₁:150 mL 无水乙醇+75 mg 淫羊藿苷。溶液 B₂:150 mL 无水乙

醇+300 mg 淫羊藿苷。溶液 B₃: 150 mL 无水乙醇+525 mg 淫羊藿苷。将溶液 A 和 B 超声混合处理 1 h, 获得淫羊藿苷浓度分别为 0.1、0.4 和 0.7 g/L 的电泳沉积溶液。电泳沉积电压 20 V, 沉积时间 3 min, 不同 IC 含量 (质量分数)Mg/UMAO/CS/IC 涂层分别标记为 0.1、0.4 和 0.7 g/L。

1.3 表征及分析

涂层表面形貌通过 JSM-7800F 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察; 涂层相组成通过 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析; 涂层官能团结构通过 VECTOR33 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 分析; 使用德国 Bruker 原子力显微镜 (AFM) 进行涂层微观粗糙度观察; 通过 VersaSTAT 3 型电化学工作站测定涂层在 37 ℃ 的 SBF 溶液中的动电位极化和电化学阻抗谱, 以此来评价涂层的腐蚀行为。采用样品为工作电极、饱和甘汞电极为参比电极和铂电极为对电极的三电极体系。电化学阻抗谱 (EIS) 测量的频率范围为 $10^{-1} \sim 10^4$ Hz。使用 ZsimpWin 软件拟合和分析 EIS 测量数据。

2 结果与讨论

2.1 涂层表面形貌

不同 IC 含量涂层的表面形貌如图 1 所示。由图 1(a) 可以发现, 镁样品表面的超声微弧氧化涂层为典型的多孔结构, 孔径 0.5~2 μm 。众所周知微弧氧化涂层表面的微孔对其腐蚀性能有负面影响。与图 1(a) 相比在 Mg/UMAO/CS/IC 涂层表面均被 CS/IC 膜层所覆盖 (图 1(b)~(d))。对比改变中药提取物药量的不同 Mg/UMAO/CS/IC 涂层可以看出如图 1(c) 的表面形貌所示当 IC 含量为 0.4 g/L 时涂层中的 CS/IC 膜层更为致密均匀。分析其原因可能是当 IC 药量达到 0.4 g/L, 淫羊藿苷溶液是达到饱和度的真溶液, 涂层表面的封孔效果更好, 可作为镁合金表面的有效保护层。

UMAO 和不同 IC 含量涂层的断面形貌如图 2 所示。Mg/UMAO 涂层的断面能看到明显的通孔 (图 2(a))。Mg/UMAO/CS/IC 涂层均具有明显的双层结构, UMAO 层和 CS/IC 层之间的界面清晰。不同 IC 含量涂层的平均厚度差别不大。对比分析

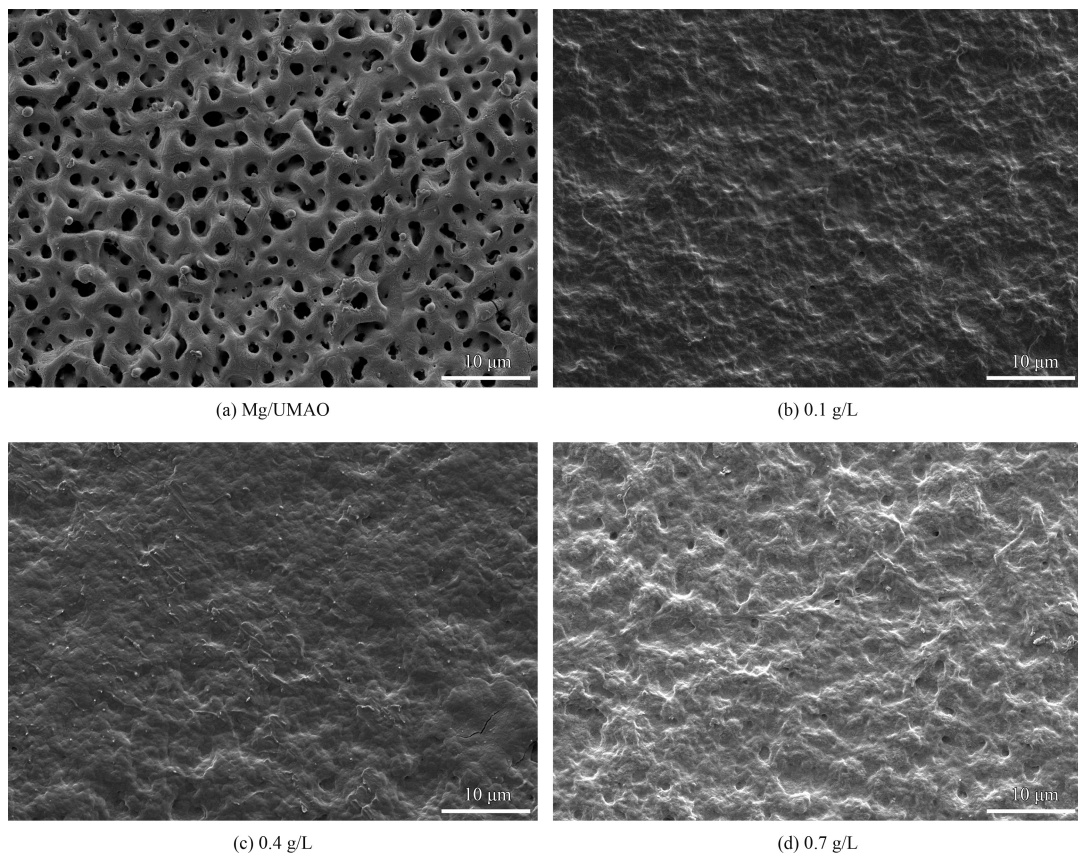


图 1 不同涂层的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of various coatings

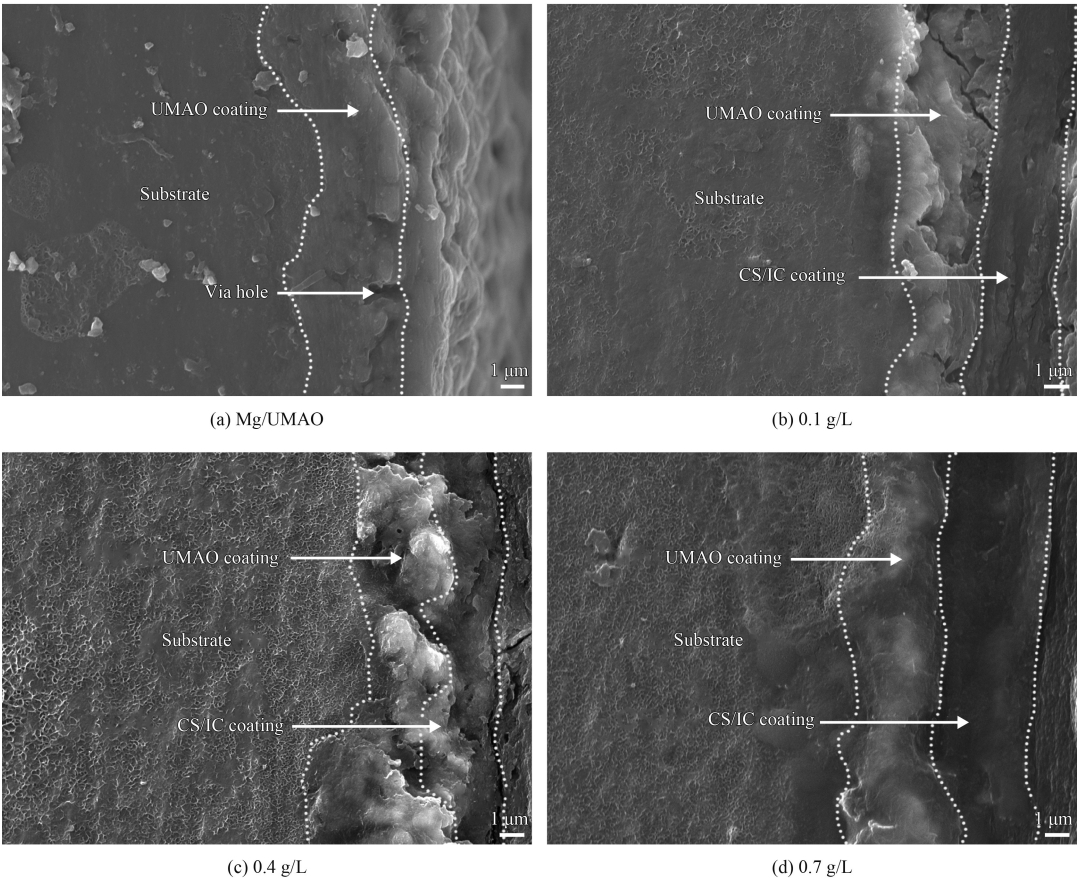


图 2 不同涂层的 SEM 断面形貌

Fig.2 SEM cross-section morphologies of various coatings

涂层的断面形貌可见当 IC 药量达到 0.4 和 0.7 g/L 时涂层的断面更致密 (图 2 (c) (d)), 涂层间结合效果更好。

2.2 涂层物相分析

不同 IC 含量涂层 XRD 图谱如图 3 所示。由于 Mg/UMAO/CS/IC 涂层厚度较薄, 所以在复合

涂层表面上还有较弱的 Mg 基体相的衍射峰出现。因电解液中含有 Na_2SiO_3 , 这样在微弧弧光放电区域 SiO_3^{2-} 离子就与 Mg 基体发生化学反应生成 Mg_2SiO_4 。因此从 XRD 图谱中得出添加不同 IC 含量 Mg/UMAO/CS/IC 涂层均由 Mg、MgO、CS 和 Mg_2SiO_4 组成, 可见改变 IC 的含量并未影响膜层表面的相结构。

2.3 涂层红外光谱

不同 IC 含量涂层的红外光谱如图 4 所示。在不同 IC 含量涂层的红外光谱中具有类似的峰位置, 可见涂层具有相同的官能团。424 cm^{-1} 处的峰归因于 Mg—O 的伸缩振动峰。此外, SiO_4^{4-} 的特征吸收峰出现在 903 和 1022 cm^{-1} 位置处。在红外光谱图中可以发现壳聚糖的 3 个特征谱带, 在 1655 cm^{-1} 处为壳聚糖的酰胺 I 谱带, 1599 cm^{-1} 处特征峰为壳聚糖酰胺 II 谱带的特征吸收峰, 1080 cm^{-1} 处为壳聚糖的—C—O—伸缩振动峰。另外 Mg/UMAO/CS/IC 涂层的光谱显示出 IC 的典型特征谱带。O—H 伸缩振动峰出现在 3380~3500 cm^{-1}

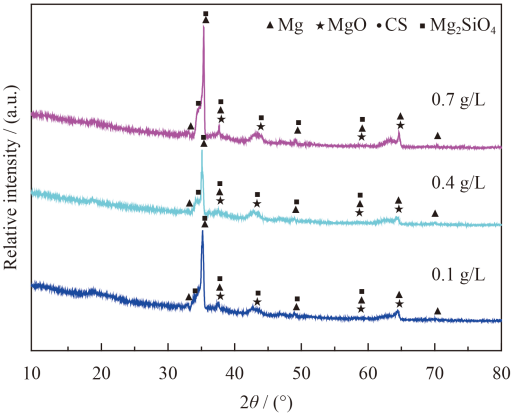


图 3 不同 IC 含量涂层 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of coatings with various IC contents

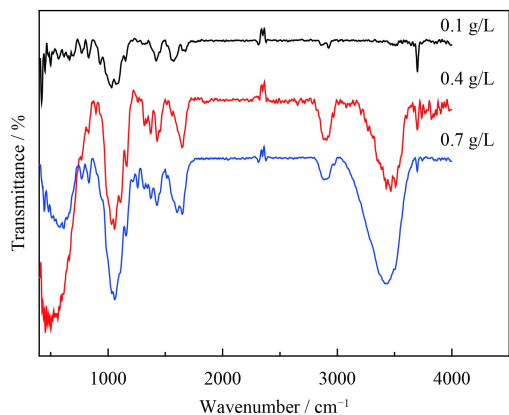


图4 不同IC含量涂层红外图谱

Fig.4 Infrared spectra of coatings with various IC contents

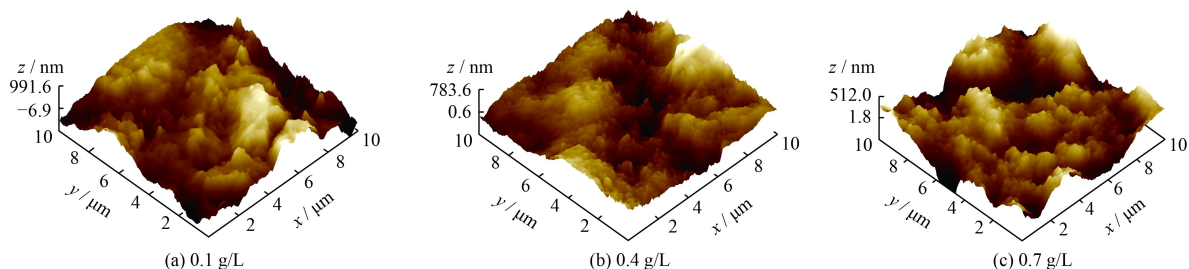


图5 不同IC含量涂层原子力显微镜形貌

Fig.5 AFM images of coatings with various IC contents

2.5 涂层耐蚀性

不同样品在 SBF 中进行了动电位极化和 EIS 测量, 以评估 IC 含量对涂层耐蚀性能影响。纯镁、Mg/UMAO 涂层及不同 IC 含量涂层的动电位极化曲线如图 6 所示。根据法拉第公式, 各种涂层的腐蚀速率的计算如公式 1。

$$CR(\text{mm/yr}) = 10Mt_{\text{corr}}/nF\rho \quad (1)$$

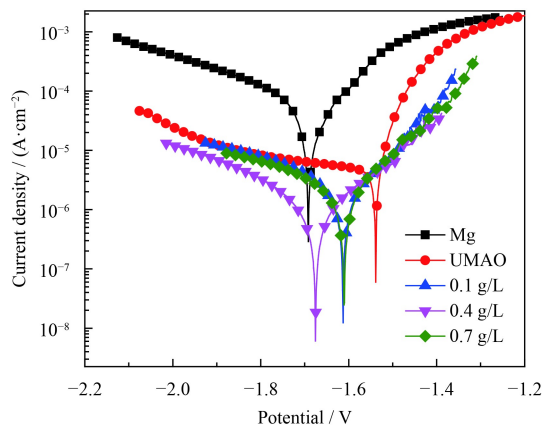


图6 不同样品极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of various samples

波段处。C—C 的伸缩振动峰在 1605 cm^{-1} 处检测到。此外, 1260 cm^{-1} 处的特征吸收峰与 Mg/UMAO/CS/IC 涂层中的 C—O 伸缩振动峰有关。

2.4 涂层粗糙度

不同 IC 含量涂层的粗糙度如图 5 所示。不同 IC 含量改变了涂层的微观粗糙度。Mg/UMAO/CS/IC(0.1 g/L)、Mg/UMAO/CS/IC (0.4 g/L) 和 Mg/UMAO/CS/IC (0.7 g/L) 涂层的 R_a 值分别为 239、164 和 120 nm。IC 含量为 0.1 g/L 时涂层粗糙程度最大, 随着 IC 含量增加至 0.7 g/L 时, 涂层表面趋于比较平整。可见, IC 的含量对 Mg/UMAO/CS/IC 涂层的 R_a 值有很大影响。

其中, CR 为腐蚀速率, M 为摩尔质量, $t=3600\times24\times365/s$, i_{corr} 为腐蚀电流密度, n 为腐蚀反应电子数, F 为法拉第常数 ($96\,485\text{ C/mol}$), ρ 为样品密度。

表 1 列出动电位极化曲线的腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (i_{corr}) 和腐蚀速率 (CR) 的相应分析结果。可以看出, Mg/UMAO/CS/IC (0.1 g/L)、Mg/UMAO/CS/IC (0.4 g/L) 和 Mg/UMAO/CS/IC (0.7 g/L) 涂层的腐蚀电流密度 (i_{corr}) 分别为 2.385×10^{-6} 、 1.667×10^{-6} 和 $2.013\times10^{-6}\text{ A/cm}^2$ 。不同 IC 含量 Mg/UMAO/CS/IC 涂层的腐蚀电流密度比 Mg 至少都低一个数量级, 并且 Mg/UMAO/CS/IC 涂层的腐蚀电流密度也小于 Mg/UMAO 涂层的腐蚀电流密度。这意味着不同 IC 含量的涂层相比于 Mg/UMAO 涂层都可以为镁基底提供更有有效的保护。另外与 Mg/UMAO/CS/IC(0.1 g/L) 和 Mg/UMAO/CS/IC (0.7 g/L) 涂层相比, Mg/UMAO/CS/IC (0.4 g/L) 涂层的 i_{corr} 值最低。同样, Mg/UMAO/CS/IC(0.1 g/L)、Mg/UMAO/CS/IC (0.4 g/L) 和 Mg/UMAO/CS/IC (0.7 g/L) 涂层的 CR 值相比较, Mg/UMAO/CS/IC (0.4 g/L) 涂层的 CR 值也是最低。可以

得出结论, 随着 IC 含量的增加 Mg/UMAO/CS/IC 涂层的耐蚀性并未持续增加, 当 IC 含量为 0.4 g/L 时 Mg/UMAO/CS/IC 涂层显示出更低的腐蚀速率和腐蚀电流密度。分析其原因可能是当 IC 含量为 0.4 g/L 时中药提取物 IC 能在无水乙醇中充分溶解, 可获得均匀稳定的真溶液, 均匀溶解的中药可以更好的以壳聚糖为载体电泳沉积在纯镁超声微弧氧化基体上, 进而能制得载药均匀致密和结合性更好的 Mg/UMAO/CS/IC 涂层材料, 这样致密的 Mg/UMAO/CS/IC 涂层能更好地起到耐蚀作用。

表 1 不同样品的极化曲线结果

Samples	$i_{\text{corr}} (10^{-6}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V	$CR/(\text{mm}\cdot\text{yr}^{-1})$
Mg	1.757	-1.691	0.401
UMAO	5.298	-1.538	0.121
0.1 g/L	2.385	-1.613	0.054
0.4 g/L	1.667	-1.675	0.038
0.7 g/L	2.013	-1.610	0.046

为了进一步分析不同样品的腐蚀行为, 在 SBF 中进行 EIS 测量。图 7 为不同样品的 Nyquist 图及拟合情况, 图中符号为试验数据, 实线为拟合数据。如图 7(b) 所示, Mg 样品的 Nyquist 放大图由高频和中频的两个电容环组成, 接着是低频区的电感环。高频区的电容回路表示电解质穿过 Mg 基板表面上的腐蚀产物层的电阻 (R_{cpl}) 和电容。中频区的电容回路归因于电荷转移电阻 (R_{ct}) 和界面电化学双电层电容。Mg 样品低频处的感应回路归因于溶液与 Mg 基底之间界面处的腐蚀产物的吸附和脱落^[28]。Mg/UMAO 涂层由加宽容抗弧和感抗弧构成, 高频区容抗弧为腐蚀介质穿过 UMAO 涂层的电阻 (R_{umao}) 和电容, 低频区感抗弧表示涂层的破坏和吸附物的释放。Mg/UMAO/CS/IC 涂层的 Nyquist 图由高中频区的两个电容环组成。高频区的电容回路归因于穿透 CS/IC 层的电解质的电阻和电容, 中频区的电容回路归因于穿过 UMAO 层的电解质的电阻和电容。同时从 Nyquist 图可以看出对应于不同 IC 含量 Mg/UMAO/CS/IC 涂层的半圆半径明显大于 Mg 样品和 Mg/UMAO 涂层的半径, 可见 Mg/UMAO/CS/IC 涂层能起到很好地保护基体的作用。此外, 不同 IC 含量样品的阻抗值也不同, Mg/UMAO/CS/IC (0.4 g/L) 涂层的 R_{coat} 值最大, 结果表明, Mg/UMAO/CS/IC

(0.4 g/L) 涂层具有更高的阻抗值和更高的耐腐蚀性。

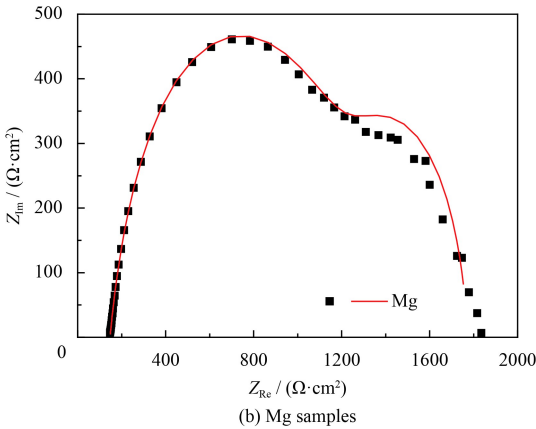
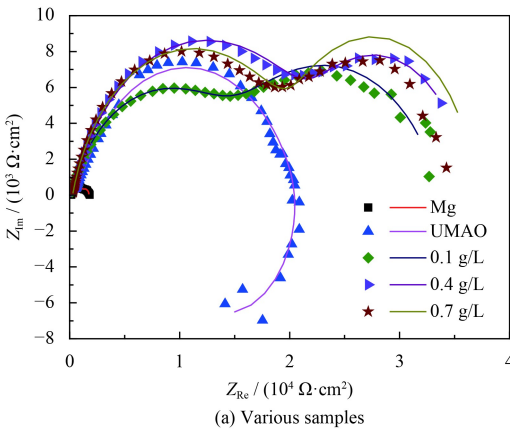


图 7 不同样品的 Nyquist 图
Fig.7 Nyquist plots of various samples

不同样品的 Bode 及拟合图如图 8 所示。与其他样品相比, 不同 IC 含量 Mg/UMAO/CS/IC 涂层的阻抗模量值远远大于纯 Mg 样品和 Mg/UMAO 涂层的阻抗模量值, 表明 CS/IC 层和 UMAO 层的组合具有更好的保护性能。另外, 对不同 IC 含量 Mg/UMAO/CS/IC 涂层的阻抗模量值对比分析, 可见 Mg/UMAO/CS/IC(0.4 g/L) 涂层具有最高的阻抗模量值。在 Bode 图中观察到 Mg 样品有两个时间常数, 低频时间常数归因于电化学过程中对 Mg 基底表面的响应, 表明 Mg 样品在 SBF 腐蚀中发生了点蚀。Mg/UMAO 涂层 Bode 图中有分别位于高频和低频的两个时间常数, 高频时间常数对应于 UMAO 涂层的响应, 低频时间常数对应于纯镁表面电化学过程的响应。此外, 在 Mg/UMAO/CS/IC 涂层的相位角 Bode 图中观察到两个时间常数。高频时间常数与 CS/IC 涂层的响应有关, 另一个低频时间常数与 UMAO 层的响应有关。而相

位角 Bode 图中 Mg/UMAO/CS/IC(0.4 g/L) 涂层产生最高峰, 有较高的最大相位角绝对值, 而 Mg/UMAO/CS/IC(0.7 g/L) 涂层、Mg/UMAO/CS/IC(0.1 g/L) 涂层、Mg/UMAO 涂层和纯 Mg 样品的相位角分别为 -60° 、 -58° 、 -50° 和 -43° , 较高的最大相位角绝对值对应较高的耐腐蚀性, 结果表明 Mg/UMAO /CS/IC(0.4 g/L) 涂层对腐蚀性介质具有良好的屏障。Nyquist 图的结果与 Bode 图的结果一致。

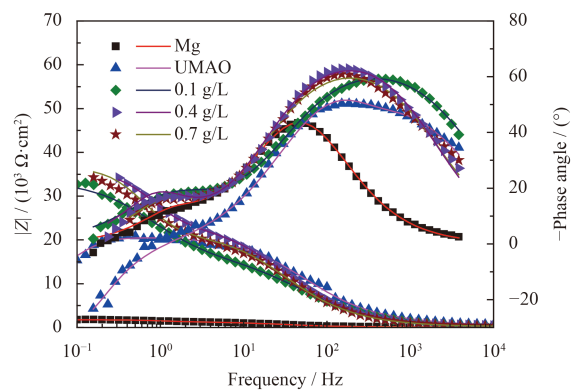


图 8 不同样品的 Bode 图

Fig.8 Bode plots of various samples

使用 ZsimpWin 软件分析 EIS 数据并对 Nyquist 图用相应的等效电路进行拟合, 以进一步解释不同样品的腐蚀行为, 如图 9 所示。不同样品 Nyquist 图拟合后的数据结果列于表 2。纯镁样品的等效电路模型如图 9(a) 所示, 在电路模型中, R_s 是溶液电阻, R_{cpl} 和 CPE_{cpl} 分别代表电解质穿透 Mg 基板表面腐蚀产物层的电阻和电容, C_{dl} 代表电化学双电层电容, R_{ct} 代表电荷转移电阻。Mg/UMAO 涂层的等效电路模型如图 9(b) 所示, CPE_{umao} 和 R_{umao} 分别代表 UMAO 层的电容和电阻。Mg/UMAO/CS/IC 涂层的等效电路模型如图 9(c) 和图 9(d) 所示, R_{umao} 和 CPE_{umao} 分别代

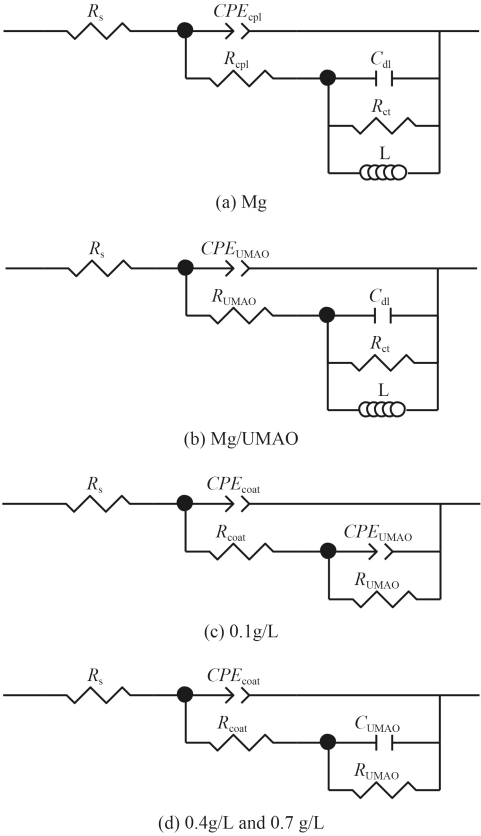


图 9 不同样品的等效电路模型

Fig.9 Equivalent circuit model of various samples

表 UMAO 层的电阻和电容, R_{coat} 和 CPE_{coat} 分别代表 CS/IC 层的电阻和电容。众所周知, 高 R 值对应于涂层和电解质之间良好的耐腐蚀性。从表 2 可以看出, Mg 样品的 R_{cpl} 值仅为 $1625 \Omega \cdot \text{cm}^2$, Mg/UMAO 涂层的 R_{umao} 值为 $7223 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 表明 Mg 样品和 Mg/UMAO 涂层的耐腐蚀性较差。还可以注意到, Mg/UMAO/CS/IC 涂层的 R_{coat} 值按 Mg/UMAO/ CS/IC(0.4 g/L)> Mg/UMAO/CS/IC(0.7 g/L)> Mg/UMAO/CS/IC(0.1 g/L) 的顺序增加。Mg/UMAO/CS/IC(0.4 g/L) 涂层的 R_{coat} 值为 $2.389 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这些结果表明, 当 IC 含量为

表 2 不同样品的等效电路拟合结果

Table 2 Fitting results of Nyquist plots for various samples

Samples	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$CPE/$ ($10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	n	$R_{cpl}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_{coat}/$ ($10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	$CPE/$ ($10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$)	$C_{umao}/$ ($10^{-5} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n	$R_{umao}/$ ($10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	$C_{dl}/$ ($10^{-8} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$L/$ ($\text{H} \cdot \text{cm}^2$)
Mg	147.1	181.3	0.8284	1625						2244	5038	15.16
UMAO	372.7	7.078	0.7435						7223	6.32	1.332×10^4	2.362×10^4
0.1 g/L	150.3	9.725	0.7675		1.654	1.769		0.7817	1.695			
0.4 g/L	307.9	8.771	0.7922		2.389		1.775		1.185			
0.7 g/L	265.5	8.107	0.8209		2.159		1.817		1.492			

0.4 g/L 时 Mg/UMAO/CS/IC 涂层具有更好地保护性能。

3 结 论

(1) 当 IC 含量为 0.4 g/L 时, 涂层表面有更好的封孔效果, 具备提高基体耐蚀性适宜的表面状态。

(2) 添加不同 IC 含量获得的 Mg/UMAO/CS/IC 涂层均由 Mg、MgO、CS 和 Mg_2SiO_4 组成, 不同 IC 的含量并未影响膜层表面的相结构。

(3) 不同 IC 含量涂层的自腐蚀电流密度比 Mg 至少都低一个数量级, 并且 Mg/UMAO/CS/IC 涂层的 i_{corr} 值也小于 Mg/UMAO 涂层的 i_{corr} 值。这意味着不同 IC 含量的涂层相比于 Mg/UMAO 涂层都可以为镁基底提供更有效的保护。Mg/UMAO/CS/IC (0.4 g/L) 涂层具有更低的腐蚀速率、更高的阻抗值和较高的相位角绝对值, 即具有更好的耐蚀性。

参考文献

- [1] HERMAWAN H. Biodegradable metals: state of the art[J]. *Biodegradable Metals*, 2012: 13-22.
- [2] ZHENG Y F, GU X N, WITTE F. Biodegradable metals[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2014, 77: 1-34.
- [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] WITTE F, FISCHER J, NELLESEN J, et al. In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(7): 1013-1018.
- [5] LI H F, PANG S J, LIU Y, et al. Biodegradable Mg—Zn—Ca—Sr bulk metallic glasses with enhanced corrosion performance for biomedical application[J]. *Materials & Design*, 2015, 67: 9-19.
- [6] YAZICI M, GULEC A E, GURBUZ M, et al. Biodegradability and antibacterial properties of MAO coatings formed on Mg-Sr-Ca alloys in an electrolyte containing Ag doped hydroxyapatite[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 644: 92-98.
- [7] SUN J D, ZHU Y, MENG L, et al. Electrophoretic deposition of colloidal particles on Mg with cytocompatibility, antibacterial performance, and corrosion resistance[J]. *Acta Biomaterialia*, 2016, 45: 387-398.
- [8] BAKHSHESHI-RAD H R, HAMZAH E, ISMAIL A F, et al. In vitro degradation behavior, antibacterial activity and cytotoxicity of TiO_2 -MAO/ZnHA composite coating on Mg alloy for orthopedic implants[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 334: 450-460.
- [9] ALVES M M, PROSEK T, SANTOS C F, et al. In vitro degradation of ZnO flowered coated Zn-Mg alloys in simulated physiological conditions[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2017, 70: 112-120.
- [10] GNEDENKOV S V, SHARKEEV Y, SINEBRYU-KHOV S L, et al. Functional coatings formed on the titanium and magnesium alloys as implant materials by plasma electrolytic oxidation technology: Fundamental principles and synthesis conditions[J]. *Corrosion Reviews*, 2016, 34: 65-83.
- [11] SANKARA NARAYANAN T S N, PARK 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.
- [12] HUA Y L, ZHANG Z G, LI W. Microstructure and degradation properties of C-containing composite coatings on magnesium alloy wires treated with micro-arc oxidation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 291: 70-78.
- [13] QU L J, LI M Q, LIU M, et al. Microstructure and corrosion resistance of ultrasonic micro-arc oxidation biocoatings on magnesium alloy[J]. *Journal of Advanced Ceram*, 2013, 2(3): 227-234.
- [14] MONTEMOR M F. Functional and smart coatings for corrosion protection: a review of recent advances[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 258: 17-37.
- [15] RAMA KRISHNA L, POSHAL G, JYOTHIRMAYI A, et al. Compositionally modulated CGDS + MAO duplex coatings for corrosion protection of AZ91 magnesium alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 578: 355-361.
- [16] YU C, CUI L Y, ZHOU Y F, et al. Self-degradation of micro-arc oxidation/chitosan composite coating on Mg—4Li—1Ca alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 344: 1-11.
- [17] HU Y, CAI K, LUO Z, et al. TiO_2 nanotubes as drug nanoreservoirs for the regulation of mobility and differentiation of mesenchymal stem cells[J]. *Acta Biomater*, 2012, 8: 439-448.
- [18] NEUPANE M P, PARK S, LEE M H. Surface characterization and corrosion behavior of micro-arc oxidized Ti surface modified with hydrothermal treatment and chitosan coating[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 550: 268-271.
- [19] SHUKLA S K, MISHRA A K, AROTIBA O A, et al. Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 59: 46-58.
- [20] WEN X, YANG F, KE Q F, et al. Hollow mesoporous ZSM-5 zeolite/chitosan ellipsoids loaded with doxorubicin as pH-responsive drug delivery systems against osteosarcoma[J].

Journal of Materials Chemistry B, 2017(38): 325-328.

[21] YAO C H, TSAI H M, CHEN Y S, et al. Fabrication and evaluation of a new composite composed of tricalcium phosphate, gelatin, and Chinese medicine as a bone substitute[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2002, 30: 471-482.

[22] LIN F H, DONG G C, CHEN K S, et al. Immobilization of Chinese herbal medicine onto the surface-modified calcium hydrogenphosphate[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(13): 2413-2422.

[23] LI C, LI Q, MEI Q, et al. Pharmacological effects and pharmacokinetic properties of icariin, the major bioactive component in Herba Epimedii[J]. *Life Sciences*, 2015, 126: 57-68.

[24] WANG Z, WANG D, YANG D, et al. The effect of icariin on bone metabolism and its potential clinical application[J]. *Osteoporosis International*, 2018, 29(3): 535-544.

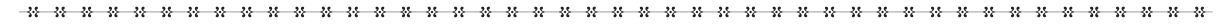
[25] MA H P, MING L G, GE B F, et al. Icariin is more potent than genistein in promoting osteoblast differentiation and mineralization in vitro[J]. *Journal of Cellular Biochemistry*, 2011, 112(3): 916-923.

[26] ZHENG D, PENG S L, YANG S H, et al. The beneficial effect of Icariin on bone is diminished in osteoprotegerin-deficient mice[J]. *Bone*, 2012, 51(1): 85-92.

[27] 张逸凡, 于庆海. 淫羊藿总黄酮的抗炎作用[J]. 沈阳药科大学学报, 1999(2): 47-49, 58.

ZHANG Y F, YU Q H. The anti-inflammatory effects of total flavonoids of epimedium[J]. Journal of Shenyang Pharmaceutical University, 1999(2): 47-49, 58 (in Chinese).

[28] BARIL G, BLANC C, PÉBÈRE N. AC impedance spectroscopy in characterizing time-dependent corrosion of AZ91 and AM50 magnesium alloys characterization with respect to their microstructures[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148: B489-B496.



• 本刊讯 •

第一届增材制造与创新设计论坛将在广州召开

增材制造方法可以完成传统制造方法无法实现的结构制造，在设计时突破传统设计的限制，带来设计原则、设计方法、设计思路的改变。增材制造也是当前先进制造业中发展迅猛的代表性关键技术，世界各国纷纷将增材制造作为未来产业发展新增长点，推动增材制造技术与新设计理念的加速融合对产业发展具有重要推动作用。我国高度重视增材制造产业，将其作为《中国制造 2025》的发展重点，为应对增材制造产业发展新形势、新机遇、新需求，讨论基于增材制造的设计与制造关系，交流设计方向经验，特举办“第一届增材制造与创新设计论坛”。论坛将于 2019 年 11 月 29 日~12 月 1 日在华南理工大学逸夫人文馆召开。论坛由中国机械工程学会增材制造技术分会主办，华南理工大学机械与汽车工程学院和广东省增材制造协会承办，大连理工大学、西安交通大学等协办。论坛主题为：制造改变设计—基于增材制造的创新设计与应用。论坛将以邀请报告方式介绍国内外面向增材制造领域的设计方法和相关理论，欢迎相关学者积极参加论坛。

会议也获得 SCI 期刊 *Computer Modeling in Engineering & Science* 支持，征集面向增材制造的设计/模拟等方面的论文，通过专刊评审论文预计在 2020 年发表，欢迎大家积极投稿。邮箱: mewdlaser@scut.edu.cn。

(本刊编辑部 供稿)