

doi:10.12068/j.issn.1005-3026.2025.20250013

硅烷化处理对镁合金表面微弧氧化涂层降解性能的影响

张涛, 刘闯, 张一, 王福会

(东北大学 数字钢铁全国重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 采用电沉积、真空浸渍和常规浸渍3种工艺对Mg-0.45Zn-0.45Ca合金上的微弧氧化涂层进行硅烷偶联剂(KH550)硅烷化处理。通过扫描电镜、维氏硬度计和电化学测试等,研究了硅烷化处理工艺对医用镁合金表面微弧氧化涂层的缺陷封闭效果和模拟体液(SBF)中长期降解性能的影响。结果表明,3种工艺均可在微弧氧化涂层表面获得硅烷薄膜。其中,利用电沉积可制备出厚度为1.5~7 μm的硅烷膜层,对微弧氧化涂层有很好的封闭效果,且可有效提高涂层的硬度和附着力。此外,电沉积工艺处理的涂层在模拟体液中浸泡3个月后仍可有效保护镁合金基体,满足可降解生物医用镁合金的需求。因此,利用微弧氧化和KH550硅烷电沉积处理的Mg-0.45Zn-0.45Ca合金具有成为可降解镁合金植入物的潜力。

关键词: 镁合金; 涂层; 硅烷; 电沉积; 长期降解性能

中图分类号: TG 17 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2025)08-0105-08

Effect of Silanization on Degradation Performance of Micro-arc Oxidation Coatings on Magnesium Alloys Surfaces

ZHANG Tao, LIU Chuang, ZHANG Yi, WANG Fu-hui

(State Key Laboratory of Digital Steel, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Tao, E-mail: zhangtao@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Three types of processes, including electrodeposition, vacuum impregnation, and conventional immersion, were used to modify the micro-arc oxidation (MAO) coatings on Mg-0.45Zn-0.45Ca alloys using KH550 silane. The effects of these silanization processes on the sealing effect for the defects within the MAO coating on the surface of medical magnesium alloys and the long-term degradation performance of the coating in simulated body fluid (SBF) were studied by scanning electron microscopy, Vickers hardness tester, and electrochemical measurements. The results show that silane films can be successfully prepared on the surface of the MAO coating using these three types of processes. Among them, the silane film with a thickness of 1.5~7 μm can be fabricated by electrodeposition, which shows a superior sealing effect to the MAO coating and can enhance the hardness and adhesion strength of the coating. Besides, the MAO coating prepared by electrodeposition after immersion for three months in SBF can effectively protect the magnesium substrate, satisfying the requirements for the biodegradable biomedical magnesium alloys. Therefore, the Mg-0.45Zn-0.45Ca alloy with KH550 silanization electrodeposition and MAO has the potential to be used as degradable magnesium alloys implants.

Key words: magnesium alloy; coating; silane; electrodeposition; long-term degradation performance

收稿日期: 2025-02-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52401079); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N25LPY003).

作者简介: 张涛(1977—),男,辽宁阜新人,东北大学教授,博士生导师; 王福会(1960—),男,辽宁朝阳人,东北大学教授,博士生导师.

人骨的弹性模量为 20 GPa, 镁合金弹性模量约为 45 GPa. 可见, 镁合金的弹性模量比传统的生物医用材料(如钛合金、不锈钢等)更接近人骨的弹性模量, 这一优势可以有效减少应力屏蔽的影响. 镁合金的密度、力学强度同样与人骨相近, 且具有良好的生物相容性和生物活性, 因此镁合金在可降解生物医用领域有着广阔的应用前景^[1-3]. 与钛合金、钴-铬合金和不锈钢等传统生物医用金属材料相比, 镁合金能够有效避免应力遮挡现象, 且在人体内可完全降解, 从而避免植入材料的二次取出手术, 减少病患痛苦^[4-6]. 然而, 当前生物医用镁合金应用面临的最大问题是其腐蚀速率过快. 可降解镁合金植入物的快速腐蚀会导致局部体液 pH 的升高和大量氢气产生, 不利于伤口愈合, 甚至可能引发炎症^[7].

微弧氧化(PEO)是镁合金常用的一种表面处理技术, 可极大地提高其抗腐蚀性能, 减小腐蚀速率^[8-10]. 然而, 微弧氧化涂层由于生长过程中伴随大量氧气的产生以及剧烈的火花放电, 涂层具有多孔性且内部常存在裂纹等缺陷, 从而使涂层对基体的长期保护效果不理想^[11-12]. Jang 等^[13]研究了 Mg-0.3Ca-xZn (质量分数 x 为 1.0%, 3.0%, 5.0%) 合金上微弧氧化涂层的长期降解性能, 结果表明, 所有涂层样品在降解时间为 2 个月后均发生了严重腐蚀. 实际上, 可降解骨科植入物应随骨骼的愈合逐渐降解, 这就要求其在植入时间为 3~6 个月仅发生轻微的均匀腐蚀或不发生腐蚀, 从而保证植入物对受损骨骼有足够的支撑^[14].

硅烷偶联剂作为防腐蚀涂料具有操作简单和环境友好等优点, 并且可显著提高基体的抗腐蚀性能. Gaur 等^[15]利用二乙基磷酰乙基三乙氧基硅烷(DEPETES)和双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物(BTESPT)两种硅烷在镁合金基体上制备了硅烷膜层, 研究表明, 硅烷化处理后合金的腐蚀电流密度可降低 2 个数量级, 有效减缓基体的腐蚀. Zomorodian 等^[16]通过浸渍法在 AZ31 镁合金表面制备了(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)、三乙氧基甲基硅烷(MTES)和二乙基三胺(DETA)3 种硅烷的硅烷膜层, 并研究了硅烷化处理后的合金在 Hank's 溶液中的降解性能. 结果表明, 硅烷化处理后, 样品表面会形成厚度约 2 μm 的具有双层结构的硅烷膜层, 外层是约 100 nm 厚的多孔层, 内层为厚度约 1.5 μm 的致密层. 在 Hank's 溶液中的降解测试表明, 浸泡 48 h 后硅烷膜

层发生破裂, 表面出现降解产物的堆积. 上述研究说明对微弧氧化涂层进行硅烷化处理后可有效封闭涂层中存在的缺陷, 提高涂层的抗腐蚀性能.

氨丙基三乙氧基硅烷($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, KH550)的分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$, 水解后形成的 Si—OH 可与金属通过共价键(Si—O—Me)结合, 生成稳定的硅烷膜. 该膜层主要由 Si, C, O 元素组成, 其中 Si 元素是人体内含量较多的必备微量元素, C, O 元素均为构成人体的必备元素^[17]. 因此, 硅烷的成分具有生物安全性, 能够作为医用镁合金表面的涂层.

Telmenbayar 等^[18]在 AZ31 镁合金上利用微弧氧化和 GPTMS 硅烷制备了一种复合涂层. 研究发现, 与微弧氧化涂层样品相比, 该复合涂层由于 GPTMS 优异的封闭效果可大幅度提高样品的抗腐蚀性能. Córdoba 等^[19]在 AZ31 及 ZE41 镁合金表面构建了双层硅烷-二氧化钛/胶原复合涂层, 复合涂层在浸泡过程中为基体提供了有效的保护, 涂层的修饰使成骨细胞和成纤维细胞的存活率均有所增加. Mandelli 等^[20]在 AM60B 镁合金表面制备了辛基三甲氧基硅烷/磷酸盐微弧氧化涂层和 1,2-二[三乙氧基硅基]乙烷(BTSE)/磷酸盐微弧氧化涂层两种复合涂层, 极化曲线测试显示, 与裸合金相比, 其腐蚀电流密度均下降 1 个数量级, 耐蚀性能显著提升. Hamrahi 等^[21]针对纯钛基体的研究发现, 非晶态硅烷可形成约 10 μm 厚的膜层. 无论是硅烷/PEO 复合膜还是硅烷/氧化石墨烯(GO)/PEO 复合涂层, 均能有效降低表面粗糙度与亲水性; 模拟体液(SBF)中浸泡 14 d 的电化学阻抗(EIS)数据表明, 纯硅烷层与含石墨烯氧化物的硅烷层的涂层寿命分别延长约 7 d 与 14 d, 且硅烷层因诱导磷酸钙颗粒沉淀而展现出高于钛基体的生物活性.

本文选用氨丙基三乙氧基硅烷, 通过电沉积、真空浸渍和常规浸渍 3 种工艺, 对 Mg-0.45Zn-0.45Ca 合金上的微弧氧化涂层进行了硅烷化处理, 并对 PEO/KH550 复合涂层的形貌、成分、电化学行为及其在模拟体液(SBF)中的长期降解性能进行了研究.

1 实验材料及方法

1.1 微弧氧化涂层的制备

选择 Mg-0.45Zn-0.45Ca 合金作为基体, 其具体化学成分如表 1 所示. 使用 SiC 砂纸对合金

样品进行打磨,用去离子水清洗后在冷风下吹干样品.将样品作为阳极,石墨板作为阴极,置于由0.07 mol/L的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.02 mol/L的 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和0.05 mol/L组成的 NaOH 的电解液中,在恒压450 V、频率500 Hz条件下进行微弧氧化处理,处理时间为30 min.

表1 Mg-0.45Ca-0.45Zn合金的成分(质量分数)
Table 1 Compositions of Mg-0.45Ca-0.45Zn alloys (mass fraction) %

Mn	Cu	Zn	Si	Ca	Al	Fe	Mg
0.036	0.0004	0.60	0.037	0.31	0.026	0.003	余量

1.2 硅烷化处理

将KH550硅烷、去离子水和无水乙醇以1:2:7的体积比进行混合,并置于30 °C的恒温水浴锅中进行水解,持续24 h.采用常规浸渍、真空浸渍和电沉积3种工艺进行硅烷化处理.常规浸渍工艺是将微弧氧化涂层的样品直接放入硅烷溶液中进行浸渍;真空浸渍工艺是将样品放入硅烷溶液后在0.07 MPa气压下进行浸渍处理;电沉积工艺是将微弧氧化涂层样品作为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,铂片作为对电极,利用美国普林斯顿P4000A型电化学工作站在相对于参比电极阴极电位为-1 V的条件下对样品进行硅烷电沉积处理.3种工艺的处理时间均为15 min,随后将样品在100 °C下固化1 h.本文将浸渍与固化的过程定义为1次处理,每种工艺均进行了4次处理.

1.3 组织观察和性能测试

利用扫描电子显微镜(SEM, PHILIPS, XL-30FG)和能量色散谱仪(EDS)分析样品表面与截面的微观形貌和元素组成.利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Thermo Scientific Nicolet iS20)对涂层成分进行分析,设置的扫描波数为550~4 000 cm^{-1} .

利用P4000A型电化学工作站,将合金样品作为工作电极、饱和甘汞电极作为参比电极、铂片电极作为对电极,在37 °C的SBF中对样品进行动电位极化(PDP)测试和电化学阻抗谱(EIS)测试.PDP测试的扫描速率设为0.333 mV/s, EIS测试的频率设定为 10^{-2} ~ 10^5 Hz,正弦波信号扰动的振幅为10 mV.SBF的化学成分如下:8 g/L NaCl, 0.40 g/L KCl, 0.14 g/L CaCl_2 , 0.35 g/L NaHCO_3 , 0.20 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.12 g/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和0.06 g/L KH_2PO_4 .

采用WS-2005涂层附着力自动划痕仪对PEO涂层进行了附着力测试.在测试过程中,金刚石压头的尖端与样品表面直接接触,并通过调

节加载杆旋钮施加0.5~0.6 N的动态载荷.为确保测试结果的可靠性,每个样品均经过至少5次划痕测试,且每次测试中金刚石压头的尖端均需穿透涂层.此外,本文还进行了维氏显微硬度测量,即在规定的试验力下,以适当的压入速度将金刚石压头缓慢垂直压入PEO涂层中.保持一定时间后卸除试验力,并利用显微镜精确测量压痕的对角线长度.最后,通过EA-3A软件对测量得到的对角线长度进行标定,计算出维氏硬度值.

2 实验结果与讨论

2.1 涂层形貌与成分

图1为PEO涂层和不同硅烷化工艺处理得到的PEO/KH550复合涂层截面的SEM图像.如图1a所示,微弧氧化涂层的厚度为30~50 μm .对于利用常规浸渍和真空浸渍处理的样品(图1b和图1c),在微弧氧化涂层上没有观察到明显的硅烷膜层,而电沉积处理后在微弧氧化涂层上方可以看到厚度约为1.5~7 μm 的硅烷膜层,且涂层内部孔隙也被物质填充(图1d).进一步对电沉积工艺处理涂层的不同位置进行EDS分析,结果如表2所示.与微弧氧化涂层相比,微弧氧化涂层上方的膜层中C, Si和O元素的含量更高,这表明该膜层为KH550硅烷膜层.

图2展示了不同工艺制备PEO/KH550复合涂层的FTIR.3种不同硅烷化处理工艺的样品对应的图谱均可标定出波数为1 580 cm^{-1} 的 $-\text{NH}_2$ ^[22]、波数为1 032 cm^{-1} 的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ^[23-24]和波数为851 cm^{-1} 与698 cm^{-1} 的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$.通常 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 由 $\text{Si}-\text{OH}$ 脱水缩合而成.此外,电沉积处理样品中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$ 的吸收峰强度显著高于常规浸渍和真空浸渍的样品.FTIR结果表明,利用常规浸渍、真空浸渍和电沉积硅烷化处理均可使硅烷与镁合金基体之间形成化学键合,在微弧氧化涂层表面获得硅烷膜层,且电沉积工艺能够在样品表面附着更多的硅烷.

电沉积硅烷化处理是在样品上施加一定阴极电位的条件下进行的,在基体表面会发生 O_2 和 H_2O 的去极化反应,伴随产生的 OH^- 会导致基体表面局部硅烷水解液的pH增大,这种碱性条件有利于 $\text{Si}-\text{OH}$ 的缩聚,从而起到促进硅烷膜层的成膜的作用^[25].因此,相比常规浸渍和真空浸渍,采用电沉积硅烷化处理可以在样品表面制备出更厚的硅烷膜层.

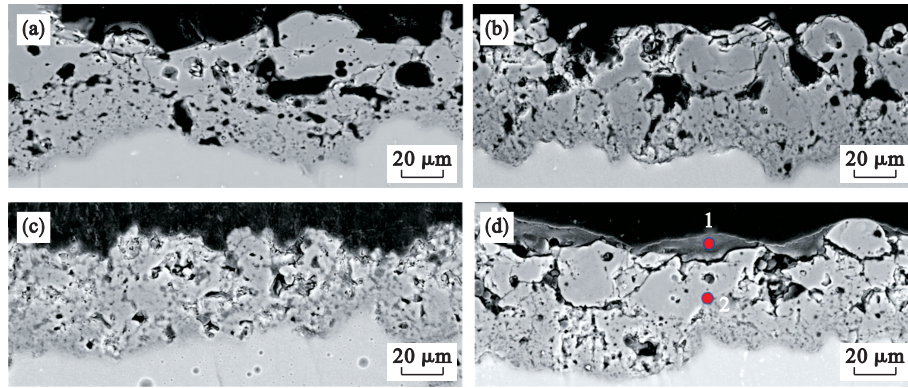


图 1 PEO 涂层及不同工艺制备的 PEO/KH550 复合涂层的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of PEO coating and PEO/KH550 composite coatings prepared by different processes

(a)—PEO 涂层; (b)—常规浸渍制备的 PEO/KH550 复合涂层;

(c)—真空浸渍制备的 PEO/KH550 复合涂层; (d)—电沉积制备的 PEO/KH550 复合涂层.

表 2 电沉积制备的 PEO/KH550 复合涂层的能谱分析结果(原子分数)

Table 2 EDS analysis results of PEO/KH550 composite coatings prepared by electrodeposition (atom fraction) %

位置	C	Si	Mg	O	N
1	64.49	22.11	11.38	1.17	0.6
2	21.69	8.95	40.55	27.88	0.6

2.2 涂层硬度与附着力

图 3 为 PEO 涂层及不同工艺制备的 PEO/KH550 复合涂层的维氏硬度与附着力. 其中, 电沉积硅烷化处理后, 微弧氧化涂层的硬度提高了 60 N/mm², 附着力提升了约 50%. 结果表明, 硅烷化处理可明显提高微弧氧化涂层的硬度和附着力, 不同硅烷化处理工艺的涂层硬度与附着力从高到低排序依次为电沉积、室温浸渍、真空浸渍, 这意味着涂层表面的硅烷附着量越大对涂层的硬度和附着力的提升效果越显著. 这是因为硅烷化处理可对

微弧氧化涂层中的孔隙和裂纹等缺陷有一定的封闭作用, 缺陷的减少使涂层具有更高的硬度和附着力. 相比常规浸渍和真空浸渍的涂层样品, 电沉积硅烷化处理后可在微弧氧化涂层表面有效附着硅烷膜层, 对微弧氧化涂层的封闭效果最好, 因此电沉积硅烷化处理的涂层具有更高的硬度和附着力.

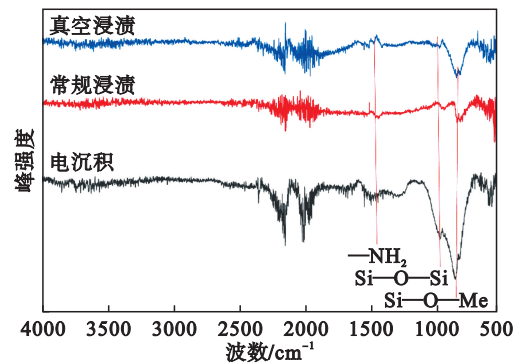


图 2 不同工艺制备的 PEO/KH550 复合涂层的 FTIR 谱

Fig. 2 FTIR spectrum of PEO/KH550 composite coatings prepared by different processes

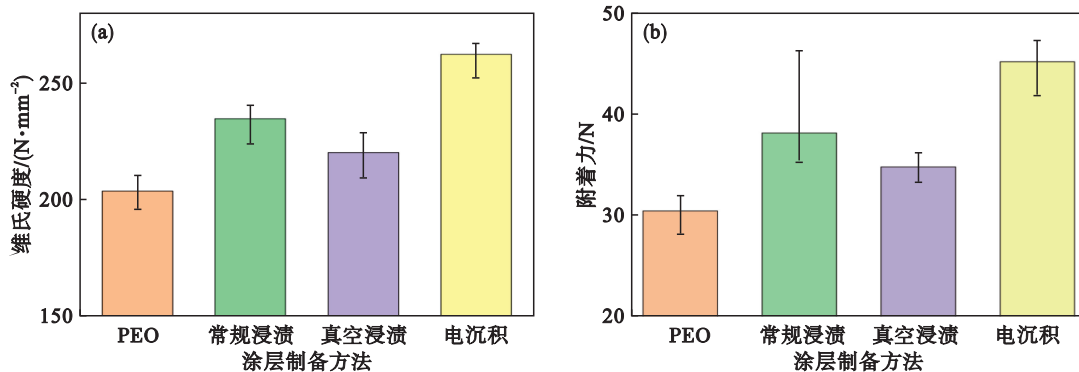


图 3 PEO 涂层及不同工艺制备的 PEO/KH550 复合涂层的维氏硬度和附着力

Fig. 3 Vickers hardness and adhesion of PEO coating and PEO/KH550 composite coatings prepared by different processes

(a)—维氏硬度; (b)—附着力.

2.3 涂层的长期降解性能和降解形貌

图 4 为 PEO 涂层及不同工艺制备的 PEO/KH550 复合涂层的动电位极化曲线,横坐标为电流密度,纵坐标为相对于饱和甘汞参比电极的电位(E_{SCE}),其对应的腐蚀电流密度(i_{corr}),腐蚀电位(E_{corr})和击穿电位(E_b)拟合结果如表 3 所示.硅烷化处理的 PEO/KH550 复合涂层样品的 E_b 比 PEO 涂层样品的 E_b 高 0.28~0.41 V,这说明硅烷化处理可有效抑制阳极溶解,提高涂层的抗腐蚀性能.对于 3 种不同硅烷化处理的涂层样品,电沉积处理样品的 i_{corr} 仅为 0.002 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,比其他 2 种硅烷化处理样品对应的 i_{corr} 小 1 个数量级,且其对应的击穿电位最高.因此,动电位极化曲线结果表明,硅烷化处理有利于提高 PEO 涂层的抗腐蚀性能,且采用电沉积工艺处理的效果最佳.

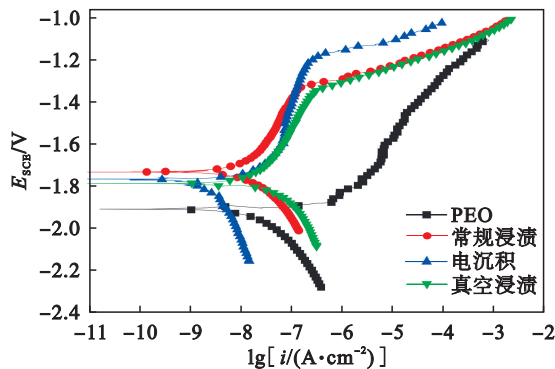


图 4 PEO 涂层及不同工艺制备的 PEO/KH550 复合涂层的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of PEO coating and PEO/KH550 composite coatings prepared by different processes

表 3 动电位极化曲线拟合结果

Table 3 Fitting results of potentiodynamic polarization curves

样品	$i_{corr}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V	E_b/V
PEO	0.029	-1.91	-1.62
PEO/KH550 常规浸渍	0.028	-1.74	-1.32
PEO/KH550 电沉积	0.002	-1.78	-1.21
PEO/KH550 真空浸渍	0.062	-1.79	-1.34

图 5 为 PEO 涂层和不同工艺制备的 PEO/KH550 复合涂层在 SBF 中浸泡不同天数的阻抗测试结果,其中 Z' 是阻抗的实部, $-Z''$ 是阻抗的虚部.对于 PEO 涂层样品,在浸泡 12 d 后其 Nyquist 谱中出现感抗,这意味着该涂层发生了破损.常规浸渍和真空浸渍的 PEO/KH550 复合涂层样品分别在浸泡 75 d 和 27 d 后出现感抗,而电沉积处理的

PEO/KH550 复合涂层样品在浸泡 98 d 后才出现感抗.这表明硅烷化处理可显著提高 PEO 涂层的抗腐蚀性能,不同硅烷化处理工艺制备涂层的抗腐蚀性能由优到差的排序为电沉积、常规浸渍、真空浸渍.

利用图 6 的电路图分别对图 5 中的仅存在容抗和出现感抗的 Nyquist 图进行拟合,其中 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, R_f 为涂层电阻, R_L 为局部腐蚀电阻, L 为元件电感, CPE_f 和 CPE_{dl} 分别为涂层和双电层对应的常数相位元件.在 SBF 中浸泡不同时间的涂层对应的极化电阻(R_p)可通过 $R_p=R_f+R_{ct}$ 计算.极化电阻的倒数正比于腐蚀速率,图 7 为降解速率随浸泡时间变化的曲线.由图 5c 中各涂层样品的降解速率随浸泡时间变化的曲线可知,在最初的 12 d 内真空浸渍工艺处理样品的降解速率最低,其次是电沉积和常规浸渍工艺处理的样品,而 PEO 涂层样品的降解速率最高.对比 3 种硅烷化处理工艺,尽管真空浸渍的样品在初始的 12 d 内降解速率较低,但随后其降解速率迅速增加,27 d 时涂层失效.对于常规浸渍处理的样品,在浸泡初期和后期,其降解速率显著高于电沉积处理的样品,最终常规浸渍处理的涂层在 75 d 时被破坏.而电沉积硅烷化处理的样品在浸泡 40~90 d 的降解速率较稳定,直至 98 d 涂层失效.因此,电沉积硅烷化处理的样品表现出优异的长期降解性能,该 PEO/KH550 复合涂层有效隔绝 Mg-Zn-Ca 合金基体与 SBF 的时间为 3 m 以上.目前普遍认为,可降解生物医用镁合金植入物的力学强度应随骨骼愈合而逐渐降低,而骨骼愈合时间通常需要 3 m 以上,这就意味着镁合金植入物在 3 m 以内不允许发生严重的腐蚀^[26-27].因此,本文通过电沉积方法获得的 PEO/KH550 复合涂层能够满足生物镁合金降解 3 m 只发生轻微腐蚀的需求.

图 8 为 PEO 涂层样品及不同工艺制备的 PEO/KH550 复合涂层样品在 SBF 中降解不同天数后的形貌. PEO 涂层样品在浸泡 12 d 后可以在样品表面观察到由于涂层破损而出现的小腐蚀坑,且涂层破损面积随着浸泡时间的延长而逐渐增大;浸泡 90 d 后样品已经发生了非常严重的腐蚀.常规浸渍处理的样品,在浸泡 75 d 后能够在表面发现涂层的局部破损;延长浸泡时间到 90 d 时,可观察到涂层的破损面积有所增加.真空浸渍处理的样品,在浸泡 27 d 后可在样品表面观察

到由于涂层破损而存在的降解产物的堆积,继续浸泡到 50 d 时没有发现涂层破损的扩展,但浸泡 75 d 后可以在样品表面看到明显的腐蚀痕迹,浸泡 90 d 后样品局部已经发生了严重的腐蚀.而电沉

积处理的样品,在 90 d 内均未在样品的宏观形貌上观察到腐蚀发生的迹象,这表明该 PEO/KH550 复合涂层具有优异的抗腐蚀性能,能有效保护镁合金基体 3 个月以上.

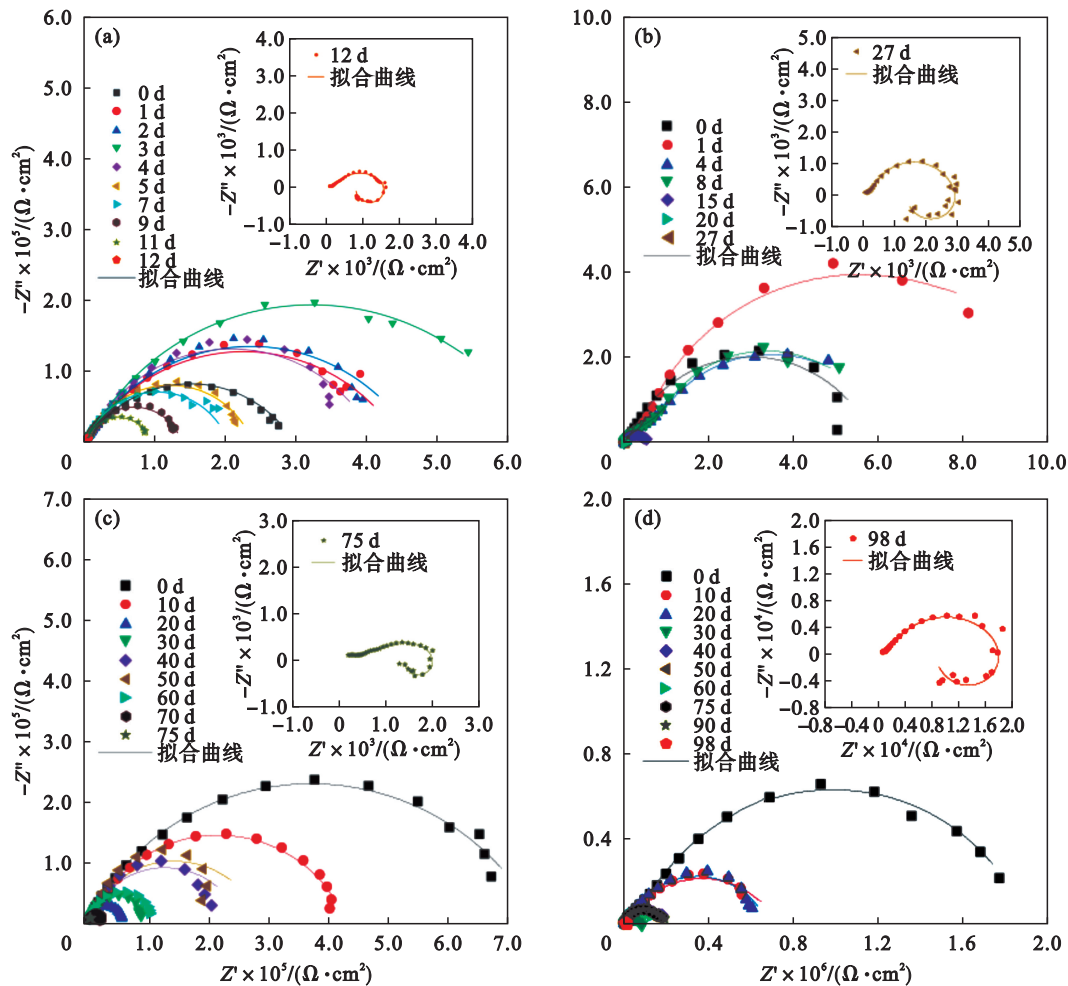


图5 PEO涂层及不同工艺制备的PEO/KH550复合涂层在SBF中浸泡不同天数的阻抗谱

Fig. 5 Impedance spectrum of PEO coating and PEO/KH550 composite coatings prepared by different processes after immersion in SBF for different days

(a)—PEO涂层; (b)—常规浸渍制备的PEO/KH550复合涂层;

(c)—真空浸渍制备的PEO/KH550复合涂层; (d)—电沉积制备的PEO/KH550复合涂层.

2.4 不同工艺制备PEO/KH550复合涂层性能差异的原因

硅烷化处理涂层样品的长期降解性能与硅烷对微弧氧化涂层缺陷的封闭效果有紧密联系.如2.1节所述,常规浸渍和真空浸渍虽然能够在微弧氧化涂层上附着硅烷,但对涂层缺陷的封闭效果有限,而在电沉积工艺下硅烷不但能封闭涂层中的缺陷,而且能在微弧氧化涂层外部形成一定厚度的硅烷膜层.电沉积工艺核心原理在于通过对金属表面施加阴极极化电位,促使电极附近微区溶液的pH升高,构建有利于缩聚反应的碱性环境.在这种条件下,硅烷分子可快速发生交联聚合,从而在金属基体表面形成一层保护性沉

积膜(如图1d所示),从而延缓腐蚀进程^[25].本文电沉积硅烷化处理的样品可以将涂层寿命由12 d延长到98 d,寿命增加7倍以上,显著提高涂层样品的长期抗降解性能.而常规浸渍工艺依赖自然扩散实现硅烷溶液的渗透.硅烷分子仅通过浓度梯度扩散进入微弧氧化层孔隙,导致涂层厚度和均匀性不足,难以完全密封PEO涂层的孔隙^[28],该工艺仅能在一定程度上提高涂层抗降解性能,涂层寿命为75 d.真空浸渍通过负压(0.07 MPa)促进硅烷溶液渗透,但加压条件下,外加压力会增加液滴间相互碰撞的概率,硅烷水解液的稳定性更易受到破坏,导致缩聚反应加速,溶液中硅烷分子过早自聚,影响膜层均匀性^[29].由于改变

了硅烷溶液稳定性,该工艺制备的复合涂层性能最差,涂层寿命仅为 27 d.因此涂层的抗腐蚀性能由优到差的排序为电沉积、常规浸渍、真空浸渍.

3 结 语

常规浸渍、真空浸渍以及电沉积 3 种硅烷化处理方法,均能在微弧氧化涂层上成功附着 KH550 硅烷.其中,电沉积硅烷化处理工艺对微弧氧化涂层的缺陷封闭效果最佳,且该工艺可在微弧氧化涂层上获得厚度为 1.5~7 μm 的硅烷膜层.KH550 硅烷化处理能够显著提高微弧氧化涂层的长期抗降解性能,采用电沉积硅烷化处理可以将微弧氧化涂层的体外降解寿命增加 7 倍以上,该复合涂层可有效保护镁合金基体 3 个月以上,满足生物医用可降解镁合金的降解需求,具有作为可降解镁合金表面处理工艺的潜力.

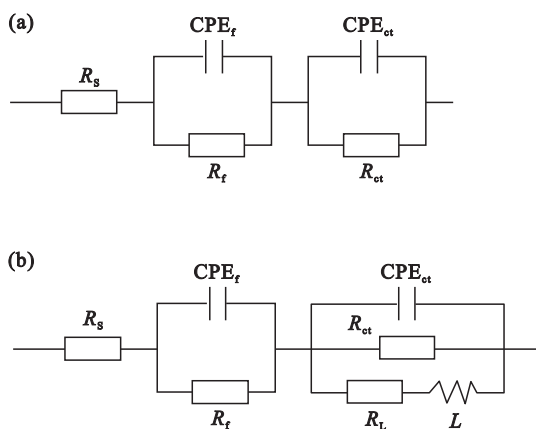


图 6 电化学阻抗谱的等效电路图

Fig. 6 Equivalent circuits of electrochemical impedance spectrum

(a) 一无感抗行为的 Nyquist 图的拟合电路图;
(b) 一有感抗行为的 Nyquist 图的拟合电路图.

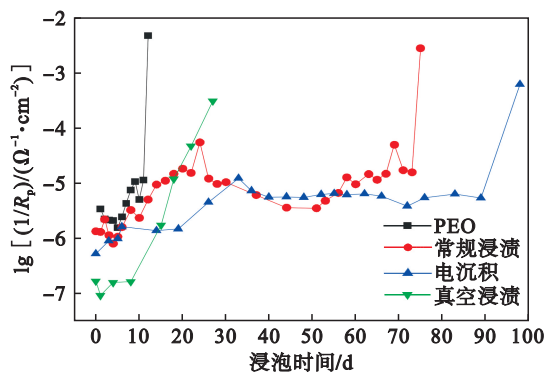
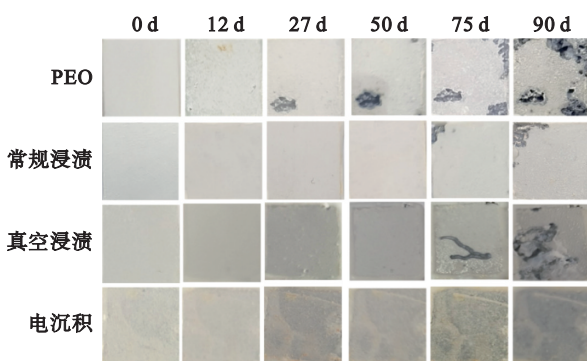


图 7 降解速率与浸泡时间的关系

Fig. 7 Relationship between degradation rate and immersion time



注: 图中的比例尺为 5 mm

图 8 PEO 涂层及不同工艺制备的 PEO/KH550 复合涂层在 SBF 中浸泡不同天数后的形貌

Fig. 8 Morphology of PEO coating and PEO/KH550 composite coatings prepared by different processes after immersion in SBF for different days

参考文献:

- [1] Agarwal-Harding K J, Meara J G, Greenberg S L M, et al. Estimating the global incidence of femoral fracture from road traffic collisions a literature review [J]. *Journal of Bone and Joint Surgery-American Volume*, 2015, 97A(6): e31.
- [2] Johnell O, Kanis J A. An estimate of the worldwide prevalence and disability associated with osteoporotic fractures [J]. *Osteoporosis International*, 2006, 17(12): 1726-1733.
- [3] Odén A, McCloskey E V, Kanis J A, et al. Burden of high fracture probability worldwide: secular increases 2010-2040 [J]. *Osteoporosis International*, 2015, 26(9): 2243-2248.
- [4] Gao X Z, Dai C Y, Jia Q, et al. In vivo corrosion behavior of biodegradable magnesium alloy by MAF treatment [J]. *Scanning*, 2021, 2021: 5530788.
- [5] Wang J L, Xu J K, Hopkins C, et al. Biodegradable magnesium-based implants in orthopedics: a general review and perspectives [J]. *Advanced Science*, 2020, 7(8): 1902443.
- [6] Witte F. The history of biodegradable magnesium implants: a review [J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(5): 1680-1692.
- [7] Sankara Narayanan T S N, Park I 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.
- [8] Ali W, Li M Z, Tillmann L, et al. Bioabsorbable WE43 Mg alloy wires modified by continuous plasma-electrolytic oxidation for implant applications. part I: processing, microstructure and mechanical properties [J]. *Biomaterials Advances*, 2023, 146: 213314.
- [9] Moga S, Malinowski V, Marin A, et al. Mechanical and corrosion-resistant coatings prepared on AZ63 Mg alloy by plasma electrolytic oxidation [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2023, 462: 129464.
- [10] Zhu L J, Li H Z, Ma Q M, et al. The mechanism for tuning the corrosion resistance and pore density of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on Mg alloy with fluoride addition [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2023, 11(8): 2823-2832.
- [11] Moreno L, Mohedano M, Arrabal R, et al. Development and

- screening of (Ca-P-Si-F)-PEO coatings for biodegradability control of Mg-Zn-Ca alloys [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10(8): 2220-2237.
- [12] Shi B Y, Xu J Q, Zou J W, et al. Advances in amelioration of plasma electrolytic oxidation coatings on biodegradable magnesium and alloys [J]. *Heliyon*, 2024, 10(4): e24348.
- [13] Jang Y, Tan Z Q, Jurey C, et al. Understanding corrosion behavior of Mg-Zn-Ca alloys from subcutaneous mouse model: effect of Zn element concentration and plasma electrolytic oxidation [J]. *Materials Science & Engineering C: Materials for Biological Applications*, 2015, 48: 28-40.
- [14] Tsakiris V, Tardei C, Clicinschi F M. Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants: a review [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, 9(6): 1884-1905.
- [15] Gaur S, Singh Raman R K, Khanna A S. In vitro investigation of biodegradable polymeric coating for corrosion resistance of Mg-6Zn-Ca alloy in simulated body fluid [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2014, 42: 91-101.
- [16] Zomorodian A, Brusciotti F, Fernandes A, et al. Anti-corrosion performance of a new silane coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy in Hank's solution [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(21): 4368-4375.
- [17] 吴茂江. 硅与人体健康 [J]. 微量元素与健康研究, 2012, 29(2): 65-67.
(Wu Mao-jiang. The relationship between silicon and human health [J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2012, 29(2): 65-67.)
- [18] Telmenbayar L, Ramu A G, Erdenebat T O, et al. Anticorrosive lanthanum embedded PEO/GPTMS coating on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation with silanization [J]. *Materials Today Communications*, 2022, 33: 104662.
- [19] Córdoba L C, Hélyary C, Montemor F, et al. Bi-layered silane-TiO₂/collagen coating to control biodegradation and biointegration of Mg alloys [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, 94: 126-138.
- [20] Mandelli A, Bestetti M, Da Forno A, et al. A composite coating for corrosion protection of AM60B magnesium alloy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(19): 4459-65.
- [21] Hamrahi B, Yarmand B, Massoudi A. Improved in-vitro corrosion performance of titanium using a duplex system of plasma electrolytic oxidation and graphene oxide incorporated silane coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 422: 127558.
- [22] Wattoo A G, Song Z L, Iqbal M Z, et al. Effect of zinc concentration on physical properties of copper oxide (Cu_{1-x}Zn_xO) [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(12): 9795-9800.
- [23] Chen S G, Cai Y C, Zhuang C, et al. Electrochemical behavior and corrosion protection performance of bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films modified with TiO₂ sol on 304 stainless steel [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 331: 315-326.
- [24] Sun W, Wang L D, Wu T T, et al. Inhibiting the corrosion-promotion activity of graphene [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(7): 2367-2373.
- [25] Shacham R, Avnir D, Mandler D. Electrodeposition of methylated sol-gel films on conducting surfaces [J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(5): 384-388.
- [26] Li C M, Guo C C, Fitzpatrick V, et al. Design of biodegradable, implantable devices towards clinical translation [J]. *Nature Reviews Materials*, 2020, 5(1): 61-81.
- [27] Chandra G, Pandey A. Preparation strategies for Mg-alloys for biodegradable orthopaedic implants and other biomedical applications: a review [J]. *IRBM*, 2022, 43(3): 229-249.
- [28] 吴海江, 杨飞英, 彭成章, 等. AZ91D 压铸镁合金表面硅烷膜固化工艺的优化 [J]. 材料保护, 2015, 48(8): 41-43, 48.
(Wu Hai-jiang, Yang Fei-ying, Peng Cheng-zhang, et al. Curing process optimization of silane coating on AZ91D magnesium alloy [J]. *Materials Protection*, 2015, 48(8): 41-43, 48.)
- [29] 刘国杰, 黑恩成. 附加压力与分散系统的稳定性 [J]. 大学化学, 2016, 31(1): 54-58.
(Liu Guo-jie, Hei En-cheng. The additional pressure and the stability of disperse system [J]. *University Chemistry*, 2016, 31(1): 54-58.)