

综述·专论

镁羟基磷灰石/微弧氧化层制备的研究进展

贾理男¹, 梁成浩¹, 黄乃宝¹, 段峰²

(1. 大连海事大学 交通运输装备与海洋工程学院, 大连 116026; 2. 大连市轻工业学校, 大连 116023)

[摘要] 在综述镁合金微弧氧化机理和工艺参数影响因素的基础上, 对比了现有的几种微弧氧化工艺。同时概述了用于微弧氧化后处理的几种羟基磷灰石纳米涂层合成技术, 包括电化学沉积法、电泳沉积法、预钙化处理的研究现状, 并对合成羟基磷灰石的制备工艺进行了展望。

[关键词] 镁合金; 微弧氧化; 后处理技术; 羟基磷灰石; 生物相容性

[中图分类号] TG174.453

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)01-0109-04

Progresses in Preparation of Hydroxyapatite/MAO Coating Supported on Magnesium Substrate

JIA Li-nan¹, LIANG Cheng-hao¹, HUANG Nai-bao¹, DUAN Feng²

(1. Transportation Equipments and Ocean Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China;

2. Dalian Light Industry School, Dalian 116023, China)

[Abstract] Within this review, based on the mechanism and effect factor of technological parameter of micro-arc oxidation(MAO), the existing technologies of MAO were compared. The progresses in preparation of nano-hydroxyapatite on MAO coating by post-processing technologies supported on magnesium substrate including electrodeposited technique, electrophoresis deposition and pre-calcification procedure were summarized. The prospect of the preparation of synthesis of hydroxyapatite was forecasted.

[Key words] magnesium alloy; MAO; post-processing technology; hydroxyapatite; biocompatibility

生物医用材料目前的研究和开发趋势是提高生物相容性、仿生性且适合于临床要求。镁的弹性模量约为 40~45 GPa, 与人体骨骼相近, 可避免“应力遮蔽”效应, 适于植入人体作为骨骼替代材料^[1]。镁作为植入材料, 还具有质轻、密度低、比强度和比刚度高、易降解性、生物相容性及骨诱导性良好等优点^[2]。虽然镁合金的可降解性有助于避免“二次手术”带来的身心与经济的损害, 但镁合金不能直接植入人体, 需进行表面改性生成保护膜, 提高耐蚀性, 降低降解速度^[3]。

镁合金保护膜的制备方法可分为化学处理法和电化学法两种。前者是直接通过处理液转化, 形成保护膜; 后者是利用外加电流进行阳极氧化或电镀, 生成保护膜^[4], 其中以微弧氧化最为常见。微弧氧化技术具有无污染、膜基结合力强等优点, 已广泛应用于医用金属植入体表面改性领域。

羟基磷灰石(HA, 理论密度为 3.219 g/cm³)具有和人体骨组织及牙齿相同的无机成分及相似的矿物质结构, 在模拟体液中可诱导出骨样磷灰石, 具备良好的生物相容性及生物活性, 是人类骨和牙齿替代品的理想表层材料。直接采用微弧氧化, 在镁及其合金表面难以合成 HA, 而且微弧氧化陶瓷层会存在不同尺寸的微孔及裂纹, 导致基体腐蚀加剧。人们通常对镁及其合金先进行微弧氧化处理, 再通过后处理技术制备 HA 涂层。文中综述了国内外关于镁基材料表面经微弧氧化改性, 再后处理制备 HA 生物陶瓷层的研究现状。

1 微弧氧化技术

1.1 微弧氧化的机理

将金属置于电解液中, 施加交流电或直流电作用

[收稿日期] 2012-10-28; **[修回日期]** 2012-11-15

[基金项目] 国家高技术研究发展计划资助项目(2009AA05Z120)

[作者简介] 贾理男(1986—), 女, 满族, 辽宁锦州人, 博士, 主要研究方向为镁基金属复合材料。

于阴、阳两极间,金属表面即生成一层极薄的金属氧化膜,当施加的电压超过某一临界值时,发生等离子放电,瞬间的高温烧结作用使金属表面生成陶瓷层。微弧氧化实际上包含无数个微区放电过程,单个微区放电分为4个步骤^[5]:

1) 电解。通电后,电解效应使金属阳极表面的导电通道内析出气体,金属通过导电通道与溶液导电。

2) 放电。析出的气体逐渐增多,导致导电通道与溶液隔绝,施加的电压形成较强的电场,气体电离度增大,当施加的电压高达某一临界值时,发生放电。

3) 氧化。放电产生的局部高温致使金属氧化,从而放出大量的热,局部温度随之升高,气体电离度增大,促进放电和氧化过程进一步进行,最终金属表面生成似火山喷发的熔融态金属氧化物。

4) 冷却。随着参与氧化反应的气体完全消耗,放电与氧化过程停止,从而导致温度骤然下降,熔融态金属氧化物体积产生收缩,金属表面生成似火山口的表面孔洞。

1.2 微弧氧化工艺对氧化膜层的影响

1.2.1 电工艺的影响

1) 电流密度。增加电流密度可以缩短起弧时间,增加氧化膜层厚度,提高陶瓷层的生长速度,减少陶瓷层表面的微孔数量以及增大微孔的尺寸。赵晴等^[6]采用硅酸盐体系对 MB8 镁合金进行微弧氧化处理,发现随着电流密度的增加,陶瓷层的耐蚀性呈先增大、后减小的趋势。徐桂东等^[7]对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化处理,发现在一定范围内增加电流密度,不仅增强了膜层的耐蚀性,而且提高了膜层的硬度。因此,合理控制电流密度的大小对微弧氧化膜层的性能至关重要。

2) 外加电压。电压过低,陶瓷层的生长速度过小,不利于陶瓷层的生长;电压过高,金属易发生烧蚀现象^[8]。Gu X N 等^[9]施加 300 ~ 400 V 电压对 Mg-Ca 合金进行微弧氧化处理,发现提高外加电压可以增加氧化膜层的厚度和孔隙的大小,且外加电压为 360 V 和 400 V 时,合金表面的耐蚀性与生物相容性得到提高。同时,加压幅度和加压速度也会对微弧氧化膜的厚度及微观结构产生影响。

3) 脉冲宽度。脉冲宽度指高电平持续时间,也称为燃弧时间,设为 t_1 。设 t_2 为息弧时间,即低电平持续时间。周期 $T = t_1 + t_2$ 。脉冲占空比 D 与脉冲宽度 t_1 的关系为 $D = t_1 / (t_1 + t_2)$ 。微弧氧化过程中,脉冲宽度增加相当于相同的微弧氧化时间内实际反应的时间增加,即提高了微弧氧化的效率。贾金龙等^[5]研究了脉冲宽度对 AZ91D 镁合金微弧氧化过程的影响,结果表

明在一定范围内增加脉冲宽度,可以降低膜层表面的孔洞数目,减小孔径尺寸,提高成膜效率,占空比在 20% ~ 40% 时的成膜效率最高。

4) 脉冲频率。脉冲频率对微弧氧化膜生长的影响较小。陈宏等^[10]对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化处理时发现,增加脉冲频率可以提高镁合金微弧氧化膜层的显微硬度。

1.2.2 电解液的影响

1) 浓度。由于微弧氧化过程中会放出大量的热,使得溶液中的水大量蒸发,所以电解液浓度会随着反应的进行而增大。电解液的浓度过低,则导电率较低,不利于微弧氧化反应的进行,会影响氧化膜的质量,使耐蚀性能下降;电解液的浓度过高,则导电率较高,微弧氧化反应加剧,易造成工件的烧损。因此,合理控制电解液的浓度十分重要。马颖等^[11]发现,当电解液中 $(\text{NaPO}_3)_6$ 的质量浓度达到 16 g/L 时,氧化膜层较厚,且耐蚀性能较基体提高了 40 倍。电解液浓度增加,膜层厚度及耐蚀性会逐步提高,但存在一个提高膜厚及耐蚀性的临界浓度值,若高于这个浓度值,膜层厚度及耐蚀性会逐渐下降。

2) 电导率。电导率是电解液体系的表征参量,反映了电解液的导电能力。张淑芬等^[12]将 MB8 镁合金在不同电导率的溶液中进行微弧氧化处理,结果显示,起弧电压与电导率呈反比,孔隙率和膜层厚度与电导率呈正比。随着电导率的增加,膜层耐蚀性先增大,后减小。

3) 温度。电解液的温度是微弧氧化的重要参数。微弧氧化时,电源提供的电能一部分消耗在电解液中,另一部分用于生成氧化膜,微区放电的瞬间,温度高达 2000 °C,电解液的温度迅速升高,过高的温度会造成溶液飞溅、工件烧损。因此,需采用合理的制冷手段控制电解液的温度。马跃洲等人^[13]在不同温度下对 AZ91D 镁合金进行微弧氧化处理,结果表明,在他们给出实验条件下,30 °C 时形成的氧化膜层表面孔洞直径较小且尺寸均匀,耐蚀性能较好。

4) 添加剂。Allen Bai 等^[14]向电解液中加入环六亚甲基四胺后,膜层的孔隙数量减少,尺寸减小,耐蚀性得到提高。Laleh M 等^[15]研究发现,向电解液中添加氧化铝溶胶后,由于 MgAl_2O_4 比 MgO 相具有较低的熔点和电导率,因此击穿电压降低,膜层微观结构更加均匀,粗糙度降低,耐蚀性提高。

1.2.3 现有镁合金微弧氧化工艺

综合现有文献,对镁合金微弧氧化工艺参数进行归纳,列于表 1。

表 1 镁合金微弧氧化工艺参数
Tab. 1 MAO process parameters of magnesium alloy

基体材料	电工艺参数	电解液	电解液温度/℃	参考文献
MB8	$J=30\text{ mA/cm}^2, f=600\text{ Hz}$	400 g/L Na_2SiO_3 , 500 g/L KOH , 100 g/L Na_3PO_4 , 40 g/L NH_4F	40 ~ 45	[6]
AZ91D	J 为 3, 6, 9, 12 A/dm^2 , $f=1250\text{ Hz}, t=20\text{ min}$	Na_2SiO_3	35	[7]
Mg-Ca 合金	$U=360\sim400\text{ V}, f=700\text{ Hz},$ $t=10\text{ min}$, 占空比 30%	10 g/L Na_2SiO_3 , 3.5 g/L NaOH		[9]
AZ91D	$f=667\text{ Hz}$, 占空比 30%	13 g/L Na_2SiO_3 , 12 g/L KF , 4 g/L NaOH , $\text{pH}=9\sim12$	30	[5]
AZ91D	$f=2000\text{ Hz}$	硅酸盐体系: 25 g/L Na_2SiO_3 , 4 g/L NaOH , $\text{pH}=10$ 铝酸盐体系: 30 g/L NaAlO_2 , 3 g/L NaF , 10 g/L NaOH , $\text{pH}=13$ 锆盐体系: 40 g/L K_2ZrF_6 , 5 g/L NH_4F , 15 g/L NaF , $\text{pH}=5$		[10]
AZ91D	$f=700\text{ Hz}$, 占空比 20%, $I=6.8\text{ A}$	3 g/L NaOH , 16 g/L $(\text{NaPO}_3)_6$	20 ~ 40	[11]
MB8		硅酸盐体系: 电导率 5.2 Ω/m 磷酸盐体系: 电导率 6 Ω/m	20 ~ 30	[12]
AZ91D	$f=700\text{ Hz}, t=10\text{ min}$, 占空比 30%	硅酸钠体系	30	[13]
AZ91D	$J=0.02\text{ A/cm}^2$	磷酸盐体系、硅酸盐体系、磷酸盐-硅酸盐体系 添加剂: 环六亚甲基四胺、四硼酸钠	10	[14]

2 后处理合成 HA 涂层

2.1 电化学沉积法

电化学沉积技术是在电场作用下, 电解液中的沉积粒子沉积到导电基体上, 从而得到涂层。Gao J H 等^[16]采用电化学沉积技术, 在 Mg-Zn-C 微弧氧化膜层上制备纳米级 HA 涂层, 所得复合涂层与基体相比, 腐蚀电流密度降低了 3 个数量级, 腐蚀电位升高了 161 mV, 使得镁合金的耐蚀性得到了提高; 此外, 原子能谱测试发现, 该 HA 涂层的 Ca/P 比约为 1.48, 这种 Ca 缺失的 HA 材料满足一般植入体材料的要求。Shuai Chen 等^[17]采用电化学沉积技术, 在 Mg-Zn-Ca 微弧氧化膜层表面合成 HA 和磷酸八钙复合涂层, 临床研究表明, 该涂层的降解速率比基体低; 同时病理学测试结果显示, 该涂层具有良好的生物活性, 涂层周围有更多的新骨生成。

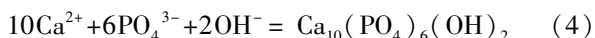
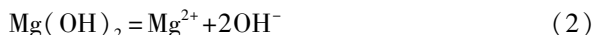
2.2 电泳沉积法

电泳沉积 HA 是以欲沉积基体为工作电极, 石墨、铂等惰性电极材料作为辅助电极, 在含有 HA 的有机溶剂中, 通过控制 HA 的浓度、电场强度及沉积时间等工艺参数, 得到理想的 HA 生物陶瓷层。电泳沉积法可避免高温过程引起的相变和氧化涂层的脆裂, 但若直接在镁合金上沉积, HA 颗粒与镁合金基体之间的结合强度不高, 因此需先进行微弧氧化, 以提高镁合金

与 HA 之间的结合强度。Changjun Wu 等^[18]将微弧氧化后的 AZ91D 镁合金置于 n-HA/壳聚糖-醋酸溶液和 n-HA/乙醇悬浮液按不同比例混合而成的电解液中, 采用电泳沉积法制备 HA 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 复合涂层, 结果表明, n-HA/壳聚糖-醋酸溶液体积占电解液的 60% 和 80% 时, 可以获得生物活性及与基体结合强度良好的复合涂层。张杰等^[19]研究发现, 与在 AZ91D 镁合金上直接电泳沉积的羟基磷灰石涂层相比, 先微弧氧化、再电泳沉积磷酸钙/壳聚糖涂层获得的生物膜层, 传荷电阻变大, 自腐蚀电位正移, 同时 CaP/壳聚糖膜层降解速率降低。

2.3 预钙化处理

预钙化处理是将基体置于含 Ca 和 P 的溶液中, 基体表面沉积获得钙磷化合物。此法可缩短涂层沉积时间, 提高基体表面生成羟基磷灰石的效率。梁芳慧等^[20]认为, 金属 M 经过碱液处理后, 表面具有多孔结构且含有带负电的 $\text{M}-\text{OH}$, 在含 Ca 和 P 的溶液中, Ca^{2+} 沉积到金属表面, 局部 pH 值上升, 短时间内吸引 PO_4^{3-} , 促进羟基磷灰石的生成。Liu G Y 等^[21]采用三种不同 pH 值的溶液对经过微弧氧化的镁基体进行预钙化处理, 合成 HA 涂层, 认为 HA 的形成机制如式 (1) — (4) 所示。他们还通过研究发现, 向 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 中滴加 pH 值为 9 的 K_2HPO_4 钙化溶液, 可以促进镁合金微弧氧化膜层表面形成 HA, 且能抑制 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的生成。



3 结语

经过微弧氧化后的镁合金,耐蚀性和生物相容性都比镁基体有所提高,后处理合成 HA 涂层的技术又弥补了微弧氧化膜层的微观缺陷,但目前关于后处理合成 HA 涂层的报道较少。微弧氧化层后处理合成生物陶瓷层的技术还包括溶胶-凝胶法和水热合成法,这些方法将成为合成镁基 HA 复合涂层的新研究热点。采用合理的后处理技术以及开发新型后处理方法,是今后镁合金表面合成 HA 的重要方向之一。

[参 考 文 献]

- [1] SHAYLIN Shadanbaz, GEORGE J D. Calcium Phosphate Coatings on Magnesium Alloys for Biomedical Applications: a Review[J]. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8(1): 20—30.
- [2] 臧志海, 尹冬松. 骨用镁合金表面技术研究现状[J]. *铸造设备与工艺*, 2011(6): 39—47.
- [3] 李智. 镁基材料表面微弧氧化生物医用陶瓷涂层研究进展[J]. *电镀与涂饰*, 2011, 30(6): 29—33.
- [4] 薛俊峰. 镁合金防腐蚀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 86.
- [5] 贾金龙, 马跃洲, 田庆涛, 等. AZ91D 镁合金微弧氧化中电源脉冲宽度的影响研究[J]. *铸造技术*, 2011, 32(4): 514—518.
- [6] 赵晴, 章志友, 刘月友, 等. 电流密度对 MB8 镁合金微弧氧化膜耐蚀性的影响[J]. *材料保护*, 2008, 41(9): 1—4.
- [7] 徐桂东, 沈丽如, 李炯. 电流密度对镁合金微弧氧化膜层性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2006, 35(12): 92—93.
- [8] 李雯霞. 工艺因素对镁合金微弧氧化膜层性能的影响[J]. *中国铸造装备与技术*, 2011(2): 1—4.
- [9] GU X N, LI N, ZHOU W R, et al. Corrosion Resistance and Surface Biocompatibility of a Microarc Oxidation Coating on a Mg-Ca Alloy[J]. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7(4): 1880—1889.
- [10] 陈宏, 郝建民. AZ91D 压铸镁合金微弧氧化膜层的显微硬度分析[J]. *铸造技术*, 2009, 30(7): 911—914.
- [11] 马颖, 刘鹏, 王劲松, 等. 不同浓度的 $(\text{NaPO}_3)_6$ 溶液对微弧氧化膜层的影响[J]. *兰州理工大学学报*, 2011, 37(6): 1—4.
- [12] 张淑芬, 张先锋, 蒋百灵. 溶液电导率对镁合金微弧氧化的影响[J]. *材料保护*, 2004, 37(4): 7—9.
- [13] 马跃洲, 马凤杰, 陈明, 等. 电解液温度对镁合金微弧氧化成膜过程的影响[J]. *兰州理工大学学报*, 2008, 34(3): 25—28.
- [14] BAI Allen, CHEN Zhi-jia. Effect of Electrolyte Additives on Anti-corrosion Ability of Micro-arc Oxide Coatings Formed on Magnesium Alloy AZ91D[J]. *Surface & Coating Technology*, 2009, 203(14): 1956—1963.
- [15] LALEH M, SABOUR Rouhadam A, SHAHRABI T, et al. Effect of Alumina Sol Addition to Micro-arc Oxidation Electrolyte on the Properties of MAO Coatings Formed on Magnesium Alloy AZ91D[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 496(1/2): 548—552.
- [16] GAO J H, GUAN S K, CHEN J, et al. Fabrication and Characterization of Rod-like Nano-hydroxyapatite on MAO Coating Supported on Mg-Zn-Ca Alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(6): 2231—2237.
- [17] CHEN Shuai, GUAN Shao-kang, LI Wen, et al. In Vivo Degradation and Bone Response of a Composite on Mg-Zn-Ca Alloy Prepared by Microarc Oxidation and Electrochemical Deposition[J]. *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials*, 2012, 100B(2): 533—543.
- [18] WU Chang-jun, WEN Zhao-hui, DAI Chang-song, et al. Fabrication of Calcium Phosphate/Chitosan Coatings on AZ91D Magnesium Alloy with a Novel Method[J]. *Surface & Coating Technology*, 2010, 204(20): 3336—3347.
- [19] 张杰, 戴长松, 魏杰, 等. AZ91D 基 CaP/壳聚糖生物材料的制备及腐蚀行为[C]//第六届全国腐蚀大会. 银川: 中国腐蚀与防护学会, 2011: 1143—1147.
- [20] 梁芳慧, 王克光, 周廉. 预钙化处理后的钛表面磷灰石涂层的形成[J]. *材料科学与工程*, 2002, 20(4): 541—544.
- [21] LIU G Y, HU J, DING Z K, et al. Formation Mechanism of Calcium Phosphate Coating on Micro-arc Oxidized Magnesium[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 130(3): 1118—1124.