

腐蚀与防护

医用镁合金超疏水 PDMS/H-SiO₂ 涂层的 制备及耐蚀性研究

戴宇航^{1,2}, 陈江太², 赵晖², 林祥德², 廖跃华², 谢美华^{2*}

(1. 上海理工大学 健康科学与工程学院, 上海 200093;

2. 上海健康医学院 医疗器械学院, 上海 201318)

摘要: **目的** 在镁合金表面构建超疏水涂层, 以降低镁合金材料的降解速率, 减少血小板黏附, 提高镁合金的血液相容性。**方法** 采用迈耶棒刮涂聚二甲基硅氧烷和网筛二氧化硅颗粒的方法在镁合金表面制备超疏水复合涂层。采用扫描电子显微镜、红外光谱、能量色散谱仪等测试方法对涂层进行表征; 使用接触角测量仪检测涂层的疏水性; 通过电化学测试研究涂层耐蚀性; 通过体外血小板黏附和疏血性测试评价分析血液相容性。**结果** 通过刮涂网筛聚二甲基硅氧烷和网筛二氧化硅颗粒制备的涂层在 AZ31B 镁合金表面呈现均匀且致密的形态。在 3.5% (质量分数) 的氯化钠溶液中浸泡后, 相比于对照组裸 AZ31B 镁合金和仅涂覆 PDMS 的镁合金, 涂层电阻 ($2.85 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 和电荷转移电阻 ($5.69 \times 10^6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) 都为最大值, 复合涂层的腐蚀电流密度相比镁合金降低了 5 个数量级, 腐蚀电压为正值, 呈现出优异的耐腐蚀性; 复合涂层表面无黏附血小板, 血液接触角大于 150° , 呈现超疏水性。**结论** 综上所述, 通过简单的涂层技术制备了一种超疏水复合涂层, 复合涂层覆盖的镁合金展现出优越的耐腐蚀性能和优异的血液相容性, 为拓宽镁合金的应用提供了一种新的防腐策略。

关键词: 医用镁合金; 表面处理; 超疏水涂层; 耐腐蚀性; 血液相容性

中图分类号: TG172; TB34 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)24-0069-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.24.006

Superhydrophobic PDMS/H-SiO₂ Coatings on Medical Magnesium Alloys with Anti-corrosion Properties

DAI Yuhang^{1,2}, CHEN Jiangtai², ZHAO Hui², LIN Xiangde², LIAO Yuehua², XIE Meihua^{2*}

(1. School of Medical Instrument and Food Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Shanghai University of Medicine & Health Sciences, Shanghai 201318, China)

ABSTRACT: Due to good biocompatibility and degradability, magnesium alloy has become a key research object in the development of coronary stents and other medical devices. There is a problem to limit the biomedical application of magnesium alloy for too fast degradation rate. In order to improve the corrosion resistance of magnesium alloys, different protection technologies have been proposed such as chemical composition, microstructure and surface modification, mainly including

收稿日期: 2023-12-18; 修订日期: 2024-02-21

Received: 2023-12-18; Revised: 2024-02-21

基金项目: 国家自然科学基金 (22008151); 上海市青年科技英才扬帆计划 (20YF1418000)

Fund: National Natural Science Foundation of China (50901035); Shanghai Sailing Program (20YF1418000)

引文格式: 戴宇航, 陈江太, 赵晖, 等. 医用镁合金超疏水 PDMS/H-SiO₂ 涂层的制备及耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2024, 53(24): 69-78.

DAI Yuhang, CHEN Jiangtai, ZHAO Hui, et al. Superhydrophobic PDMS/H-SiO₂ Coatings on Medical Magnesium Alloys with Anti-corrosion Properties[J]. Surface Technology, 2024, 53(24): 69-78.

*通信作者 (Corresponding author)

alloying, anodizing, micro-arc oxidation, electrodeposition and superhydrophobic coating. The superhydrophobic coating is a method that significantly improves corrosion resistance by constructing an insulating layer to reduce the contact area and contact time between the corrosive medium and the substrate material. A superhydrophobic surface modification of magnesium alloy will be carried out to reduce the degradation rate of magnesium alloy and platelet adhesion.

In order to improve the anti-corrosion property of AZ31B magnesium alloy and obtain better hemocompatibility, a superhydrophobic coating was scrapped on magnesium alloy with polydimethylsiloxane by Meyer rod and sieved silica particles. Scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize the surface morphology of the coating and SEM-EDS mapping was used to analyze its surface element distribution. The characteristic peaks of the composite coating were characterized by infrared spectroscopy to determine their chemical structure. The contact angle measuring instrument was used to test the hydrophobicity of the coating. The anti-corrosion performance of composite coating on magnesium alloy was tested through electrochemical testing. Hemocompatibility was analyzed by in vitro platelet adhesion and hemophorecity test evaluation.

The SEM images showed that the composite coating prepared by the scraping was a uniform and dense form on the surface of AZ31B magnesium alloy. The PDMS/H-SiO₂ composite coating surface presented a micron-scale particle under high magnification. The rough morphology helped to form superhydrophobic surface. The coating including silicon, oxygen and carbon elements could be known through EDS data. The infrared spectroscopy results confirmed that the composition of composite coating was PDMS and SiO₂. After soaking in 3.5wt.% sodium chloride solution, compared with the control group of bare AZ31B magnesium alloy and PDMS-only coated magnesium alloy, the capacitance of composite coating ($1.56 \times 10^{-7} \text{ F/cm}^2$) was the minimum value and the resistance ($2.85 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) and charge transfer resistance ($5.69 \times 10^6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) were the maximum values. The corrosion current density of the composite coating was reduced by five orders of magnitude compared with that of the magnesium alloy, and the corrosion voltage was positive. In conclusion, excellent corrosion resistance was shown by corrosion inhibition efficiency of 99.99%. Additionally, there were no adherent platelets on the surface of the composite coating, and the blood contact angle was greater than 150°, showing super-hydrophobicity.

In summary, a simple and excellent superhydrophobic composite coating is prepared to improve the corrosion resistance of magnesium alloys. The composite surface exhibits superhydrophobicity and excellent hemocompatibility. It provides a new anti-corrosion strategy for broadening the application of magnesium alloys.

KEY WORDS: medical magnesium alloys; surface treatment; superhydrophobic coatings; anti-corrosion; blood compatibility

镁合金因其低密度、卓越的阻尼性能、良好的生物相容性、可回收性、显著的储氢能力等优异的物理和化学性能,在航空航天、交通运输、生物医学和能源领域等具有巨大的应用前景^[1-3]。因镁合金活性较高,其应用受到耐腐蚀性差的限制,所以镁合金的腐蚀是一个迫切需要解决的问题^[4]。针对镁合金在生理和含氯环境中耐腐蚀性较差的问题,通常采用以下几种方法解决:表面改性和涂层^[5],以及预处理,包括阳极氧化^[6]、微弧氧化^[7]和电沉积。在镁合金表面涂敷疏水表面保护层可以生成一种超疏水效果的表面,超疏水涂层可有效防止镁合金与腐蚀介质的接触,因此本文选择这一方法提高镁合金的防腐蚀能力。

超疏水表面已被制备并初步应用于自洁、防腐、油水分离、防冰、防雾、减阻等方面^[8-9],超疏水涂层可以捕获空气,在基材表面形成许多“气囊”,从而隔离了腐蚀介质^[10]。超疏水涂层可以作用在钢^[11]、镁^[12]等金属上,避免基础设施损坏。超疏水涂层制备的两个黄金原则:粗糙表面和低表面能,其水接触角大于 150°^[13]。超疏水表面具有独特的低接触面积和

低黏附性,通常表现出较高的生物相容性。Iqbal 等^[14]制备了 PDMS 衍生的蜡烛烟灰超疏水涂层,并对造血细胞和 HeLa 细胞在超疏水表面的活力进行了检测,超疏水涂层与细胞接触 1 h 内所有细胞保持活力,与玻璃表面和 PDMS 表面相比,超疏水表面的细胞活力显著提高(>40%),超疏水表面表现出较高的生物相容性。

聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有良好的热稳定性、生物相容性、耐腐蚀性、柔韧性、化学惰性和透气性,可用于微流体系统、生物医学设备、电子元件、传感器和涂层等领域^[15-16]。Liu 等^[17]测试昆虫细胞存活率时,将 PDMS 喷在所有滤纸其中一面,并与昆虫细胞共孵育,细胞活力在 70 min 内保持 100%。PDMS 带有蜡烛烟灰的表面的细胞活力仍高达 89%,归因于 PDMS 良好的生物相容性。

二氧化硅纳米颗粒具有尺寸(一般为 5~1 000 nm)较小,以及独特的光学性质、高比表面积、低密度、吸附能力、包封能力、生物相容性和低毒性等特点,在医学材料领域被广泛应用^[18]。二氧化硅纳米颗粒加

入复合涂层能为表面提供一定粗糙度, 表面粗糙度的增加会使接触角变大, 使表面疏水性增强。Ye 等^[19]通过 SiO₂ 纳米颗粒表面 (SiO₂ NPs) 的氨基与正醇合成的含疏水表面改性剂异氰酸酯的高效反应, 制备出多种疏水功能化 SiO₂ NPs 作为核心组分, 并简单地喷涂在各种底物上进行超疏水功能化。通过在复合涂层中加入交联剂 N3375, 形成了稳定的交联网络结构, 使复合涂层具有良好的机械耐久性、自洁性和耐腐蚀性。

本实验通过在镁合金上制备聚二甲基硅氧烷和二氧化硅超疏水涂层来提高其防腐能力, 疏水表面可以有效阻断基体与腐蚀环境接触, 提高其耐蚀性, 该涂层也展示出良好的抗血小板黏附性能。

1 实验

1.1 材料

AZ31B 镁合金片材 (40 mm×20 mm) 购自上海创悦金属集团, PDMS、氯化钠 (NaCl)、无水乙醇、丙酮等所有的化学品均购于上海泰坦科技股份有限公司 (分析纯), 疏水型二氧化硅纳米颗粒 20 nm 购于南京保克特新材料有限公司, 不锈钢网筛 (100 目) 购于大白象筛网厂, 新鲜兔血 (普通级) 购于嘉善县慧明街道生旺家庭农场。

1.2 镁合金表面超疏水涂层样品的制备

采用的金属基底为 AZ31B 镁合金, 标准成分 (质量分数) 为: 2.5%~3.0% Al、0.7%~1.3% Zn、0.2% Mn 和 Mg。将 AZ31B 切割成尺寸为 40 mm×20 mm×1 mm 的矩形板, 并用连续等级的碳化硅砂纸 (400、800、1200、2000 粒度) 机械打磨。将 AZ31B 片分别在室温下通过数控超声波清洗器清洗 (KQ-300DE 型, 昆山市超声仪器有限公司, 用丙酮、无水乙醇和蒸馏水进行交替超声清洁 10 min), 并用氮吹仪 (HSC-24B, 天津市恒奥科技发展有限公司) 吹干表面水分, 最后保存于真空干燥箱内。

PDMS 与交联剂以体积比 10:1 的比例进行均匀配比, 试剂透明无气泡后, 使用迈耶棒法 (OSP-10) 将 PDMS 涂覆到预先处理好的 AZ31B 镁合金表面, 每一面完整刮涂一次, 在基底表面形成固定厚度的 PDMS 涂层, 初步构建疏水涂层。如图 1 所示, 利用 100 目的不锈钢网筛将 20 nm 的疏水型二氧化硅纳米颗粒均匀地筛在 PDMS 层上, 每个平面网筛 3 min, 大量的二氧化硅纳米颗粒将 PDMS 层完全覆盖, 多余未被黏附的颗粒会自动掉落, 最后为促进 PDMS 和交联剂的交联, 把样品放入 60 °C 的精密鼓风干燥箱 (BPG-9106A 型, 上海一恒科学仪器有限公司) 中烘干 2 h, 即可得到超疏水 PDMS/H-SiO₂ 复合涂层。本文以裸 AZ31B 镁合金和仅涂覆 PDMS 的镁合金作

为对照组。

1.3 样品表征

1.3.1 表征

用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Regulus 8100 型, 日立高新技术公司) 和能量色散光谱研究超疏水 PDMS/H-SiO₂ 复合涂层的表面微观结构、形貌和元素组成。采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱 (FT-IR, Spectrum two 型, 珀金埃尔默公司) 检测疏水层样品表面的官能团类型和组成。静态水接触角 (WCA) 利用接触角测量仪 (SDC-100 型, 东莞市晟鼎精密仪) 测量。接触角测量是将 10 μL 水滴放在底物上并静置 5 s, 之后测量 WCA 的大小, 对于每个样品, WCA 的结果在不同位置至少测量 5 次。

1.3.2 电化学检测

使用东辰电化学工作站 (DH7000C, 江苏东华测试技术股份有限公司) 对涂层试样进行动电位极化测试 (Tafel) 和电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 分析了超疏水涂层在 3.5% (质量分数) NaCl 水溶液中的耐腐蚀性 (在评估材料的耐腐蚀性能时, 相较于汉克斯平衡盐溶液和生理盐水, 3.5% (质量分数) NaCl 水溶液更能突显材料耐腐蚀特性)。这两个过程分别以样品 (暴露面积为 1.0 cm²)、饱和甘汞电极和 Pt 板为工作电极、参比电极和对电极, 在三电极体系中进行。动电位极化曲线扫描速率为 1.0 mV/s, 扫描范围 ±250 mV (vs.OCP)。腐蚀电位 (E_{corr})、极化电阻 (R_p) 和腐蚀电流密度 (J_{corr}) 使用塔菲尔外推法计算。EIS 在频率范围为 10⁵~10⁻² Hz 的开路电位下进行^[20]。所有 EIS 数据均使用 Zview 软件进行拟合和分析。在开始电化学实验之前, 将样品浸入 NaCl 水溶液 (3.5% 质量分数) 中超过 10 min, 以待开路电位稳定^[21]。

交流阻抗测试得到的奈奎斯特 (Nyquist) 曲线高频容抗半圆的半径大小直接反映了材料的腐蚀速率; 通过 Tafel 极化曲线可以得到检测样品的自腐蚀电位 E_{corr} , V; 自腐蚀电流密度 J_{corr} , A/cm²; 腐蚀抑制率 η , %; 腐蚀速率 P_i , mm/h。腐蚀抑制率计算公式如下:

$$\eta = \frac{J - J_{\text{corr}}}{J_{\text{corr}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: J_{corr}^0 和 J_{corr} 分别为裸镁合金和改性后样品的自腐蚀电流密度。平均腐蚀速率计算公式^[22]为:

$$P_i = 22.85 J_{\text{corr}} \quad (2)$$

此外, 极化电阻 (R_p) 可以通过斯特恩-吉里公式^[23]获得:

$$R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.303 J_{\text{corr}} (b_a + b_c)} \quad (3)$$

式中: b_a 和 b_c 分别是阳极塔菲尔图和阴极塔菲尔图的斜率。

1.4 材料表面生物学评价

为评价试样血液相容性,在体外进行血小板黏附和活化试验,现将试验方法介绍如下:

1) 将新鲜抗凝兔血全血以 200 g 通过台式低速离心机 (L500, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司) 离心 10 min, 取出上层富含血小板血浆 (PRP)。

2) 用移液枪在每个样品的表面滴加 200 μL PRP, 然后于 37 $^{\circ}\text{C}$ 条件下孵育 1 h。

3) 用 1 \times PBS 溶液轻轻洗涤样品 3 次, 再用去

离子水清洗样品 1 次, 然后用浓度为 2.5% (质量分数) 的戊二醛溶液在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下固定样品, 固定时间 2 h。

4) 用生理盐水清洗固定样品 3 次, 再用去离子水漂洗 1 次, 然后用优质滤纸吸干样品表面的水分, 用质量分数分别为 10%、30%、50% 和 70%、90% 和 100% 的乙醇水溶液在每个浓度下脱水 15 min。

5) 样品干燥后喷金, FE-SEM 观察干燥后样品表面的血小板附着情况。

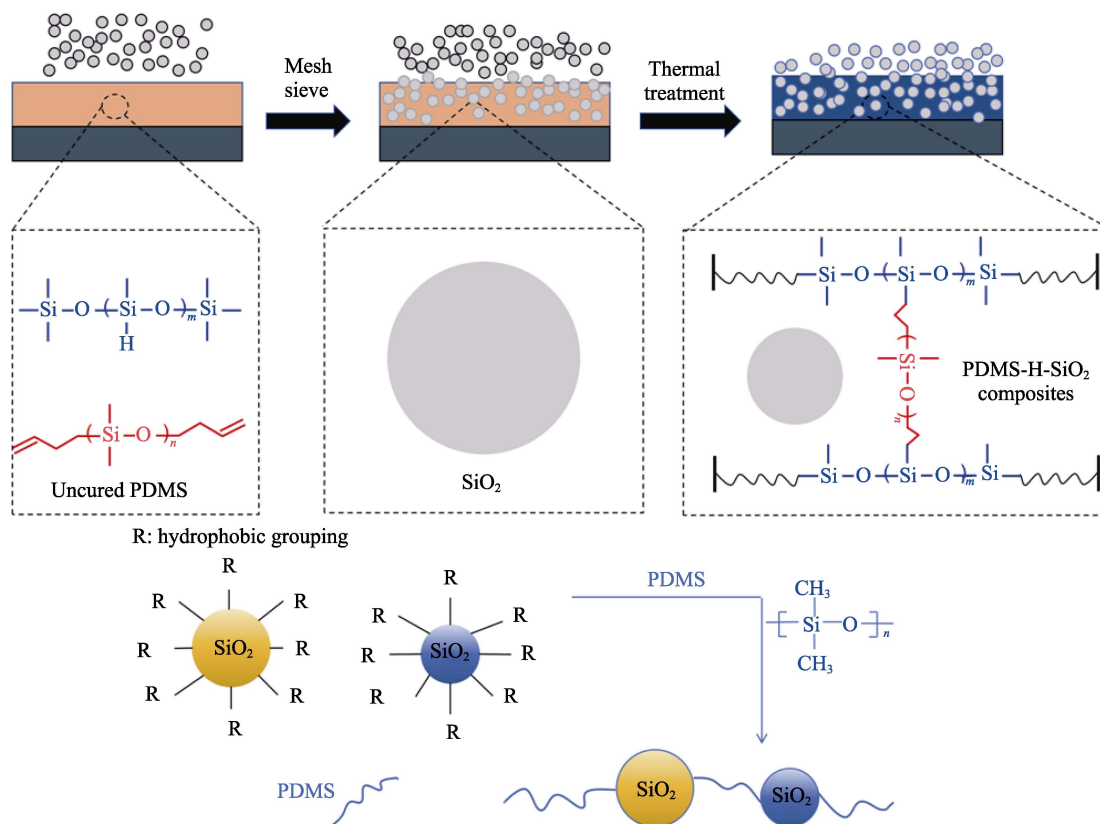


图 1 超疏水涂层制备示意图
Fig.1 Schematic diagram of fabrication of superhydrophobic coatings

2 结果与分析

2.1 复合涂层微观形貌及元素分析

采用 SEM 拍摄的裸 AZ31B 镁合金、PDMS 涂层和 PDMS/H-SiO₂ 复合涂层的表面形貌分别如图 2a、图 2b 和图 2c 所示, 图 2d 是 PDMS/H-SiO₂ 复合涂层高倍率下的表面形貌图。在材料表面分析中, 图 2a 展示了裸镁合金表面存在由砂纸研磨的划痕。相比之下, 图 2b 展示了 PDMS 涂层对表面形貌的改善效果, 明显地提高了表面的平整度。此外, 图 2c PDMS/H-SiO₂ 复合涂层表面的 SEM 图像显示出一种均匀且致密的结构特征, 高分辨率观察进一步显示了其微米级别的颗粒状表面构造。复合涂层赋予了基底均匀且具有特定厚度的保护层, 从而在一定程度上减少了裸露镁合

金基底表面特性对后续测试结果的潜在影响。如图 3 所示, 根据 EDS 数据可知, PDMS/H-SiO₂ 复合涂层的主要组成元素是 Si、C、O, 分别如图 3a、图 3b 和图 3c 所示, 归因于疏水型二氧化硅纳米颗粒的存在, 也表明 H-SiO₂ 在 PDMS 涂层上全覆盖。

2.2 FT-IR 检测结果

如图 4 所示, PDMS 的红外光谱具有如下特征峰: 出现在 1 260~1 460 cm^{-1} 范围内的特征峰是 CH₃ 弯曲振动, 这是 PDMS 中一个显著的特征峰, 峰值通常在 1 250 cm^{-1} 左右。特征峰位于 840~860 cm^{-1} 范围内的是 Si-CH₃ 弯曲振动, 通常在 850 cm^{-1} 左右。疏水型二氧化硅纳米颗粒的红外光谱具有如下特征峰: 在 1 400~1 500 cm^{-1} 范围内的是 CH 弯曲振动, 峰值在 1 450 cm^{-1} 左右。出现在 1 000~1 200 cm^{-1} 范围内的

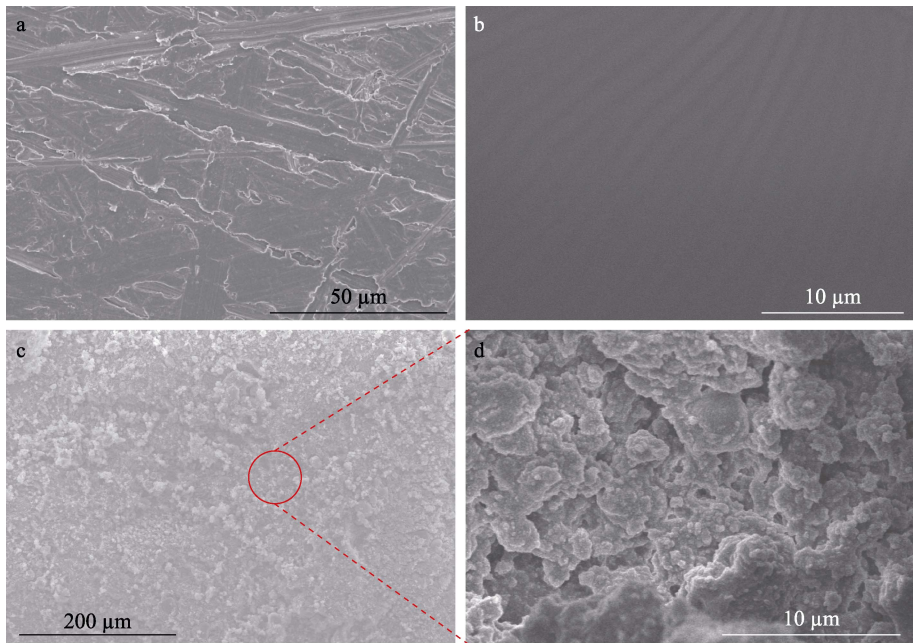


图 2 裸 AZ31B 镁合金 (a)、PDMS 涂层 (b)、PDMS/H-SiO₂ 复合涂层表面的 FE-SEM 形貌图像 (c), 以及 PDMS/H-SiO₂ 复合涂层高倍率下的表面形貌图 (d)

Fig.2 Surface morphology of bare AZ31B magnesium alloy (a), PDMS coating (b), PDMS/H-SiO₂ composite coating (c) and PDMS/H-SiO₂ composite coating (d) at high magnification

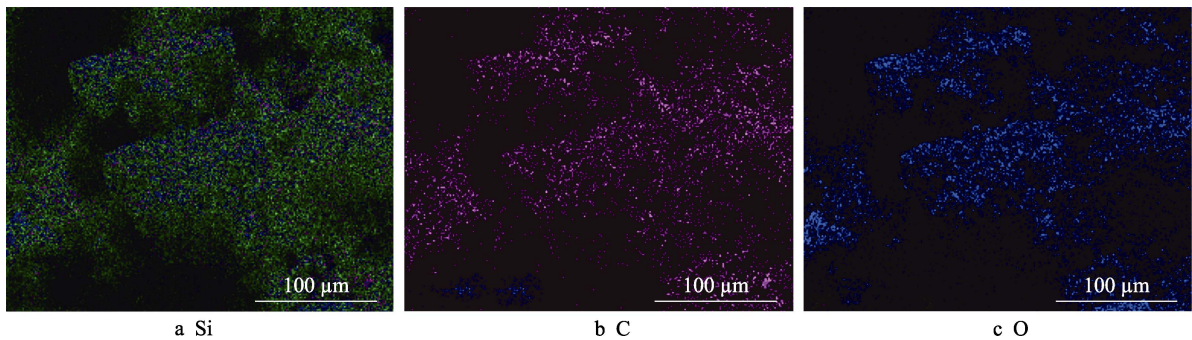


图 3 PDMS/H-SiO₂ 涂层的元素组成及其相应的 EDS 映射

Fig.3 Elemental composition of the PDMS/H-SiO₂ coating and its corresponding EDS mappings

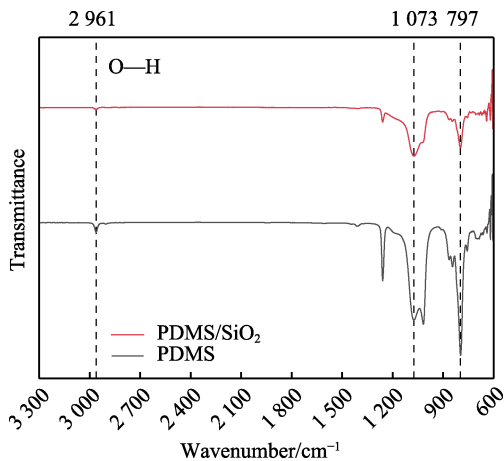


图 4 PDMS 涂层和 PDMS/H-SiO₂ 涂层的 FT-IR 光谱图
Fig.4 FT-IR spectrum of PDMS coating and PDMS/H-SiO₂

特征峰是 Si—O—Si 伸缩振动,这是 PDMS 和 H-SiO₂ 显著的特征峰之一,峰值通常在 1 090 cm⁻¹ 左右。因

此,红外光谱分析和表征确定了复合涂层中 PDMS 和 H-SiO₂ 的组成和结构特征。

2.3 样品水接触角检测

样品的水接触角如图 5 所示。图 5a 中 AZ31B 镁合金基板的 WCA 为 (38±3)°。图 5b 是涂覆 PDMS 涂层的样品,WCA 升至 (110±1.8)°,这是由于 PDMS 具有较强的疏水性。由于较粗糙的微观结构和较低的表面能的协同作用,图 5c 中 PDMS/H-SiO₂ 涂层的 WCA 高达 (156±0.8)°,表明涂层具有优异的超疏水性。

2.4 电化学测试结果

采用电化学阻抗谱 (EIS) 技术,对制备的样品进行了防腐蚀能力和腐蚀行为的性能评估。所有样品浸入 3.5% (质量分数) NaCl 溶液 2 h 后的电化学阻抗谱数据如图 6 所示。所有样本的奈奎斯特图与频率

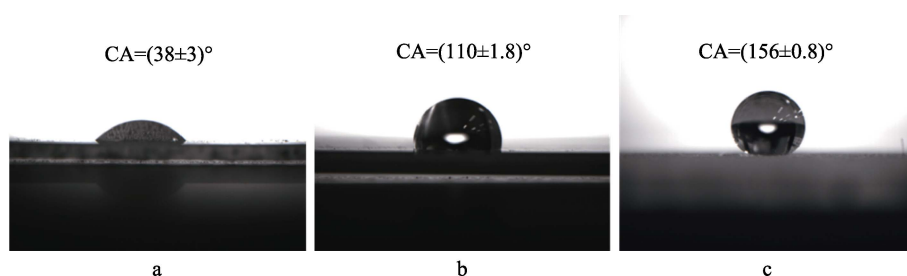


图 5 AZ31B 镁合金片材 (a)、PDMS 涂层 (b) 和 PDMS/H-SiO₂ 涂层的水接触角 (c)

Fig.5 Water contact angle of bare AZ31B magnesium alloy (a), PDMS coating (b) and PDMS/H-SiO₂ composite coating (c)

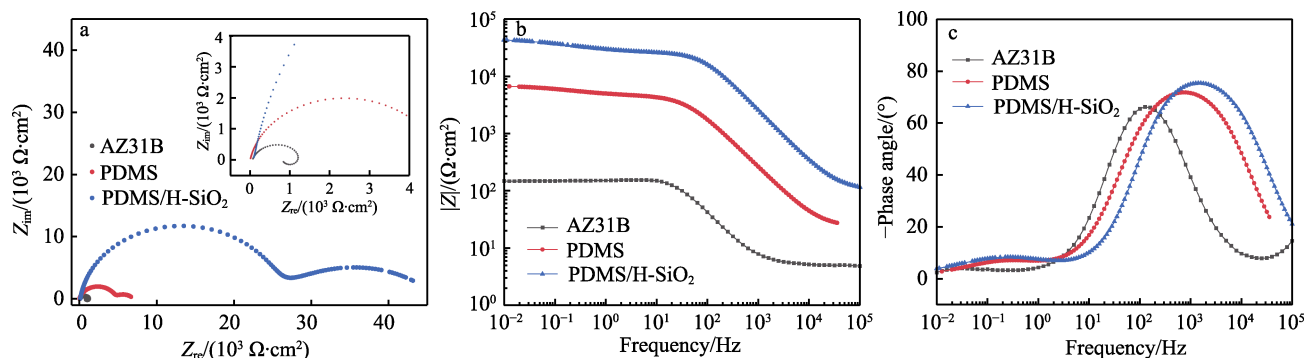


图 6 不同样品浸泡 2 h 后的 Nyquist 图 (a)、阻抗-频率波特图 (b), 以及相位角-频率波特图 (c)

Fig.6 Nyquist plots of different samples after immersion for 2 h (a), impedance-frequency Bode plots (b) and phase angle-frequency Bode plots (c)

的关系如图 6a 所示, 高频容抗半圆可以体现涂层的保护性能, 高频容抗半圆半径越大, 腐蚀速率越小, 与防腐能力成正比^[24]。对于镁合金, 它显示出最小的电容回路, 这意味着防腐性能较差。此外, Mg 合金在奈奎斯特图中显示了两个电容回路, 其中包含高频电容回路和低频电感回路。感应回路的出现来源于镁合金的溶解和腐蚀产物的形成, 表明它遭受了严重的腐蚀^[25]。值得注意的是, PDMS/H-SiO₂ 涂层的高频容抗弧半径远大于其他制备样品, 表明了其具有优异的防腐性能。所有制备样品的阻抗模量与频率的关系如图 6b 所示, 最低频率区的阻抗模量 ($|Z|_{f=0.01 \text{ Hz}}$) 用作所制备样品防腐性能的半定量指标^[26]。PDMS/H-SiO₂ 复合涂层与其他样本相比具有优异的防腐性

能, 体现在其具有最大的 $|Z|_{f=0.01 \text{ Hz}}$ 值^[27]。负相位角与频率的关系图如图 6c 所示, 一般来说, 高频时的负相位角与涂层完整性有关^[28]。PDMS/H-SiO₂ 复合涂层表现出比其他样品更高的负相角, 表明复合涂层具有更好的完整性。

电化学阻抗谱 (EIS) 结果通过等效电路进行拟合和定量分析, 以评估耐腐蚀性和腐蚀过程, 图 7 展示了裸 AZ31B (图 7a)、PDMS 层 (图 7b) 和 PDMS/H-SiO₂ (图 7c 和图 7d) 等样品在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的等效电路。在等效电路中, R_s 、 R_c 、 Q_c 、 R_{ct} 、 Q_{dl} 、 L 和 R_L 分别定义为电解质电阻、涂层电阻、涂层电容、电荷转移电阻、双电层电容、电感和 L 相关电阻。

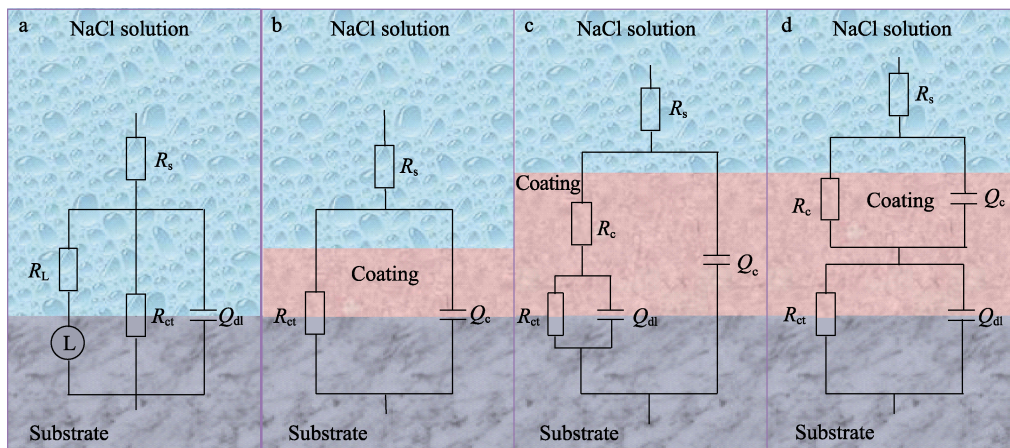


图 7 裸 AZ31B 镁合金 (a)、PDMS 层 (b)、PDMS/H-SiO₂ 涂层 (c~d) 在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的等效电路

Fig.7 Equivalent circuit of bare AZ31B magnesium alloy (a), PDMS coating (b) and PDMS/H-SiO₂ composite coating (c-d) in 3.5wt.% NaCl solution

Q_c 在电化学中被用以表征腐蚀性介质在涂层中的扩散程度, 该值随腐蚀性离子的渗透而增大^[29]。如表 1 所示, PDMS/H-SiO₂ 涂层展现出最低的 Q_c 值 (1.56×10^{-7} F/cm²), 这一结果表明其具有优异的抗渗透性能, 从而为镁合金基底提供有效保护层。 R_c 参数可反映涂层对电流的阻隔能力, PDMS/H-SiO₂ 复合涂层的 R_c 值 (2.85×10^6 Ω·cm²) 远高于 PDMS 涂层的 R_c 值 (1.68×10^4 Ω·cm²), 这一差异体现出复合涂层作为一道显著的屏障, 有效地抑制了

腐蚀性介质的渗透。此外, R_{ct} 是通过测量金属表面的电子转移阻力来估计涂层耐腐蚀性能的重要指标, 该电阻通常与制备样品的腐蚀速率成反比。镁合金的 R_{ct} 值为 1.63×10^2 kΩ·cm², 表明在没有涂层保护的情况下在基材上发生了腐蚀反应。PDMS 涂层和 PDMS/H-SiO₂ 复合涂层的 R_{ct} 值分别增加到 3.48×10^5 kΩ·cm² 和 5.69×10^6 kΩ·cm², 意味着复合涂层可以抑制界面反应, 并且复合涂层的抑制效果优于其他涂层。

表 1 从 EIS 曲线的等效电路拟合中的不同样品电化学参数
Tab.1 Electrochemical parameters of different sapmples obtained from the equivalent circuit fitting of the EIS curve

Samples	Q_c /(F·cm ⁻²)	R_c /(Ω·cm ²)	Q_{dl} /(F·cm ⁻²)	R_{ct} /(kΩ·cm ²)	L /(H·cm ²)	R_t /(kΩ·cm ²)
AZ31B	—	—	9.97×10^{-6}	1.63×10^2	16.99	45.44
PDMS	2.60×10^{-4}	1.68×10^4	3.58×10^{-7}	3.48×10^5	—	—
PDMS/H-SiO ₂	1.56×10^{-7}	2.85×10^6	6.57×10^{-8}	5.69×10^6	—	—

采用动电位极化试验进一步检测和评估了所制备样品的耐腐蚀性和腐蚀抑制率。图 8 显示了制备的样品浸入 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中 2 h 的动电位极化曲线。在典型的偏振曲线中, E_{corr} 越高表明腐蚀热力学趋势越弱, J_{corr} 越低表明腐蚀效率越低^[30]。因此, 更好的耐腐蚀性对应于更低的 J_{corr} 和更高的 E_{corr} ^[31]。与裸 AZ31B 镁合金和 PDMS 涂层相比, PDMS/H-SiO₂ 涂层的腐蚀电位大幅度向正方向移动。另外, 如表 2 所示, PDMS 涂层 (1.109×10^{-6} A/cm²) 和 PDMS/H-SiO₂ 涂层 (2.012×10^{-9} A/cm²) 比镁合金 (1.44×10^{-4} A/cm²) 分别降低了 2 个和 5 个数量级。以上实验数据揭示了 PDMS 和超疏水复合涂层提高了 Mg 合金的耐蚀性。具体而言, 与对照组样品相比, PDMS-SiO₂ 复合涂层具有最低的 J_{corr} (2.012×10^{-9} A/cm²) 和最高的 E_{corr} (0.11 V), 这一数据表明, PDMS-SiO₂ 复合涂层由于其对腐蚀介质的卓越阻隔效果, 能够显著增强镁合金基体的耐腐蚀性, 从而为镁合金在腐蚀环境中的长期应用提供了一种有效的

保护策略。制备的涂层相对于原始镁合金的腐蚀抑制率 (η) 为 99.99%, 表明复合涂层可以极大地抑制镁合金的腐蚀速率。

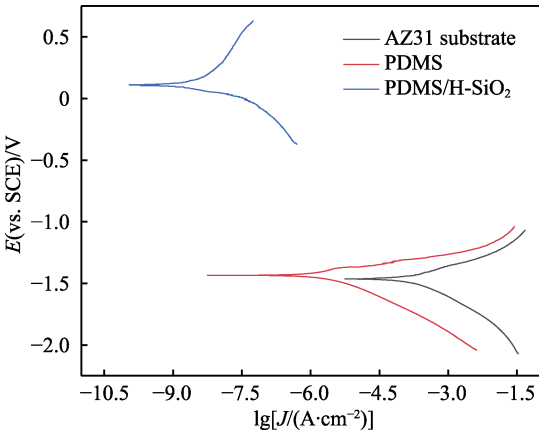


图 8 制备的样品浸入 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中 2 h 的动电位极化曲线
Fig.8 Potentiodynamic polarization curves of the samples immersed in 3.5wt.% NaCl solution for 2 h

表 2 制备的涂层样品在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中浸泡 2 h 后的偏振参数
Tab.2 Polarization parameters of coating samples after immersion in 3.5wt.% NaCl solution for 2 h

Samples	E_{corr} /V	J_{corr} /(A·cm ⁻²)	β_a /(mV·dec ⁻¹)	$-\beta_c$ /(mV·dec ⁻¹)	R_p /(Ω·m ²)
AZ31B	-1.465	1.44×10^{-4}	9.032	6.504	194
PDMS	-1.435	1.019×10^{-6}	7.658	20.043	153.96
PDMS/H-SiO ₂	0.11	2.012×10^{-9}	4.027	11.232	14 160 456

2.5 体外血小板黏附及疏血性检测

在生物医学工程领域, 医用镁基金属材料具有较好的血液相容性, PDMS 和 H-SiO₂ 展现出了优良的生物相容性, 能够与生物体组织兼容, 同时最小化免疫反应和细胞毒性等负面生物反应。因此, 如图 9a 所示, a1 和 a2 组样品中 AZ31B 镁合金、PDMS 涂层

表面血小板形态良好, 无明显铺展和突起的伪足。a3 组样品 PDMS/H-SiO₂ 复合涂层表面没有观测到黏附的血小板, 这是由于其出色的抗血液黏附性。血小板黏附试验结果表明, 在镁合金表面构建疏水层不会造成血小板的大量黏附。接触角测量结果为这一发现提供了量化证据, 如图 9b 所示, AZ31B 镁合金基板的接触角 (CA) 为 $(38.2\pm1.8)^\circ$ (b1)。涂覆上 PDMS

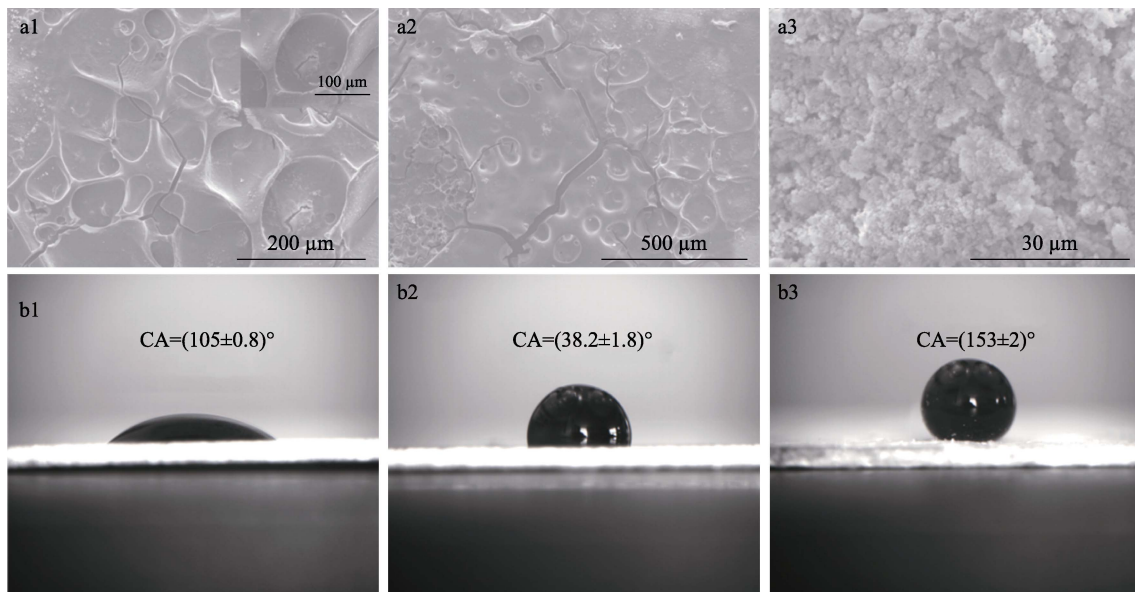


图 9 AZ31B 镁合金、PDMS 涂层、PDMS/H-SiO₂ 复合涂层表面血小板黏附结果 (a), 以及 AZ31B 镁合金、PDMS 涂层、PDMS/H-SiO₂ 复合涂层的血液接触角 (b)

Fig.9 Platelet adhesion results of AZ31B magnesium alloy, PDMS coating and PDMS/H-SiO₂ composite coating (a) and blood contact angle of AZ31B magnesium alloy, PDMS coating and PDMS/H-SiO₂ composite coating (b)

涂层的样品的 CA 升至 $(105\pm0.8)^{\circ}$ (b2), 这是由于 PDMS 具有较强的疏水性。PDMS/H-SiO₂ 复合涂层的 CA 进一步增加至 $(153\pm2)^{\circ}$ (b3), 这一显著的超疏水性可归因于微观结构的粗糙度和较低的表面能的协同效应。综上所述, 这些实验结果证实了超疏水 PDMS/H-SiO₂ 表面具有良好的抗血栓性和血液相容性, 这对于减少镁合金血管支架等医疗器械植入后的血栓形成具有重要的临床意义。

3 PDMS/H-SiO₂ 超疏水涂层的抗腐蚀机理

为了深入理解 PDMS/H-SiO₂ 涂层的腐蚀保护机制, 本研究通过图 10 推测了其防腐过程。对于裸镁

合金 (图 10a), Cl⁻、H₂O、O₂ 等侵袭性物质直接攻击基体表面, 从而促进腐蚀反应的发生。相较于裸镁合金, PDMS/H-SiO₂ 涂层对镁合金的防腐性能更为显著 (图 10b), 这可能是由于: 第一, 超疏水材料表现出许多独特的特性, 这些特性源于稳定非润湿状态的低表面能材料的高粗糙度^[32]。根据 Cassie-Baxter 润湿性理论^[33], 超疏水表面防腐机制可以归结为“空气垫效应”, 粗糙表面的凹槽中残留空气时, 液滴无法填充凹槽, 材料表面由固体和空气相互组成, 超疏水 PDMS/H-SiO₂ 涂层能在固/液界面处捕获大量空气, 被捕获的空气形成稳定的气膜, 在镁合金和腐蚀介质之间形成屏障, 防止腐蚀性离子通过涂层渗入。其次, 顶部疏水的二氧化硅纳米颗粒增加了腐蚀介质扩散路径的弯曲度, 为基体提供了长期的保护。此外,

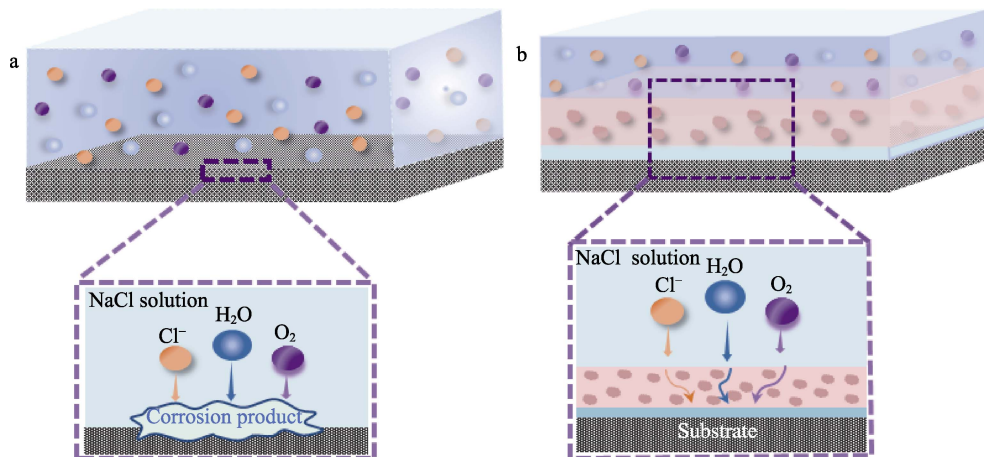


图 10 裸镁合金 (a) 和 PDMS/H-SiO₂ 涂层的防腐机理示意图

Fig.10 Schematic diagram of the anti-corrosion mechanism of bare magnesium alloy (a) and PDMS/H-SiO₂ coating (b)

底层 PDMS 过渡层也具有耐腐蚀性能, 这为顶部疏水型二氧化硅层提供了一些机械联锁位点。结果表明, 底层 PDMS 过渡结构和顶部疏水型 H-SiO₂ 层的协同作用均促进了镁合金的长期腐蚀, 从而影响了镁合金的性能。

4 结论

研究采用迈耶棒刮涂聚二甲基硅氧烷和网筛二氧化硅颗粒的方法在镁合金表面制备了 PDMS/H-SiO₂ 复合改性涂层, 得到如下结论:

1) 通过 SEM 拍摄的微观形貌及 EDS 元素分析, 可知复合涂层在 AZ31B 镁合金表面呈现出均匀且致密的形态。

2) 接触角测试结果表明, PDMS/H-SiO₂ 涂层的 WCA 高达 (156±0.8)°, 表明涂层具有优异的超疏水性。

3) 电化学测试结果显示, 相比于裸 AZ31B 镁合金和仅涂覆 PDMS 的镁合金, 复合涂层的电容 ($1.56 \times 10^{-7} \text{ F/cm}^2$) 为最小值, 涂层电阻 ($2.85 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 和电荷转移电阻 ($5.69 \times 10^6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) 都为最大值, 复合涂层的腐蚀电流密度相比镁合金降低了 5 个数量级, 腐蚀电压为正值, 呈现出优异的耐腐蚀性。

4) 体外血小板黏附测试结果表明, 在 SEM 拍摄的微观形貌下复合涂层表面无血小板黏附, 其血液接触角大于 150°, 呈现超疏水性, 证明具有较好的血液相容性。

参考文献:

- [1] SONG J F, SHE J, CHEN D L, et al. Latest Research Advances on Magnesium and Magnesium Alloys Worldwide[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8(1): 1-41.
- [2] JIN Z Z, ZHA M, WANG S Q, et al. Alloying Design and Microstructural Control Strategies towards Developing Mg Alloys with Enhanced Ductility[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10(5): 1191-1206.
- [3] 史群, 韩富银, 郑灿, 等. 不同热处理工艺对 Mg-Y-Zn-V 合金组织力学性能的影响[J]. *精密成形工程*, 2022, 14(6): 44-49.
SHI Q, HAN F Y, ZHENG C, et al. Effects of Different Heat Treatment Processes on the Microstructure and Mechanical Properties of Mg-Y-Zn-V Alloy[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2022, 14(6): 44-49.
- [4] SONG G L, ATRENS A. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys[J]. *Advanced Engineering Materials*, 1999, 1(1): 11-33.
- [5] TONG P, SHENG Y, HOU R, et al. Recent Progress on Coatings of Biomedical Magnesium Alloy[J]. *Smart Materials in Medicine*, 2022, 3: 104-116.
- [6] 兰伟, 秦启彬, 周安若, 等. 镁合金磷化工艺及磷化后涂层的性能研究[J]. *涂料工业*, 2006, 36(4): 57-60.
LAN W, QIN Q B, ZHOU A R, et al. Study of Phosphating Process of Magnesium Alloy and the Performance of the Coatings Film on It[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2006, 36(4): 57-60.
- [7] 唐洋洋, 李林波, 王超, 等. 镁合金微弧氧化复合膜研究进展[J]. *表面技术*, 2022, 51(4): 66-76.
TANG Y Y, LI L B, WANG C, et al. Research Progress of Micro-Arc Oxidation Composite Films for Magnesium Alloys[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(4): 66-76.
- [8] 佟威, 熊党生. 仿生超疏水表面的发展及其应用研究进展[J]. *无机材料学报*, 2019, 34(11): 1133-1144.
TONG W, XIONG D S. Bioinspired Superhydrophobic Materials: Progress and Functional Application[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 34(11): 1133-1144.
- [9] 任茜, 黄忠, 盛锋. ACP1000 冷却水管道采用超疏水表面湍流流动数值模拟[J]. *装备环境工程*, 2022, 19(8): 143-147.
REN Q, HUANG Z, SHENG F. Numerical Simulation of Turbulent Flow of ACP1000 Cooling Water Pipeline with Superhydrophobic Surfaces[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2022, 19(8): 143-147.
- [10] LIU J G, FANG X T, ZHU C Y, et al. Fabrication of Superhydrophobic Coatings for Corrosion Protection by Electrodeposition: A Comprehensive Review[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 607: 125498.
- [11] FIHRI A, BOVERO E, AL-SHAHRANI A, et al. Recent Progress in Superhydrophobic Coatings Used for Steel Protection: A Review[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 520: 378-390.
- [12] YEGANEH M, MOHAMMADI N. Superhydrophobic Surface of Mg Alloys: A Review[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2018, 6(1): 59-70.
- [13] PENG F, ZHANG D D, LIU X Y, et al. Recent Progress in Superhydrophobic Coating on Mg Alloys: A General Review[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, 9(5): 1471-1486.
- [14] IQBAL R, MAJHY B, SEN A K. Facile Fabrication and Characterization of a PDMS-Derived Candle Soot Coated Stable Biocompatible Superhydrophobic and Superhemophobic Surface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(36): 31170-31180.
- [15] ARIATI R, SALES F, SOUZA A, et al. Polydimethylsi-

- loxane Composites Characterization and Its Applications: A Review[J]. *Polymers*, 2021, 13(23): 4258.
- [16] 黄梦晨, 薛朝华, 郭小静, 等. PVDF/SiO₂/PDMS 涂层超疏水纺织品性能[J]. *包装工程*, 2021, 42(7): 76-84.
HUANG M C, XUE C H, GUO X J, et al. Superhydrophobic Fabrics by Coating with PVDF/SiO₂/PDMS[J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(7): 76-84.
- [17] LIU X H, ZHANG X D, CHEN Q, et al. A Simple Superhydrophobic/Superhydrophilic Janus-Paper with Enhanced Biocompatibility by PDMS and Candle Soot Coating for Actuator[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126532.
- [18] HALAS N J. Nanoscience under Glass: The Versatile Chemistry of Silica Nanostructures[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(2): 179-183.
- [19] YE H, ZHU L Q, LI W P, et al. Constructing Fluorine-Free and Cost-Effective Superhydrophobic Surface with Normal-Alcohol-Modified Hydrophobic SiO₂ Nanoparticles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(1): 858-867.
- [20] SONG C, YANG Y X, ZHOU Y F, et al. Electrochemical Polymerization of Dopamine with/without Subsequent PLLA Coating on Mg-Zn-Y-Nd Alloy[J]. *Materials Letters*, 2019, 252: 202-206.
- [21] ZHANG J J, WEI J F, LI B C, et al. Long-Term Corrosion Protection for Magnesium Alloy by Two-Layer Self-Healing Superamphiphobic Coatings Based on Shape Memory Polymers and Attapulgate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 594: 836-847.
- [22] OLUGBADE T O, OMIYALE B O, OJO O T. Corrosion, Corrosion Fatigue, and Protection of Magnesium Alloys: Mechanisms, Measurements, and Mitigation[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2022, 31(3): 1707-1727.
- [23] LI L Y, CUI L Y, LIU B, et al. Corrosion Resistance of Glucose-Induced Hydrothermal Calcium Phosphate Coating on Pure Magnesium[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465: 1066-1077.
- [24] XU W Q, BIRBILIS N, SHA G, et al. A High-Specific-Strength and Corrosion-Resistant Magnesium Alloy[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(12): 1229-1235.
- [25] SONG S J, YAN H, CAI M, et al. Superhydrophobic Composite Coating for Reliable Corrosion Protection of Mg Alloy[J]. *Materials & Design*, 2022, 215: 110433.
- [26] YANG S K, SUN R X, CHEN K Z. Self-Healing Performance and Corrosion Resistance of Phytic Acid/Cerium Composite Coating on Microarc-Oxidized Magnesium Alloy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131198.
- [27] WU Y L, WU L, ZHELUDKEVICH M L, et al. MgAl-V₂O₇ 4- LDHS/(PEI/MXene)₁₀ Composite Film for Magnesium Alloy Corrosion Protection[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 91: 28-39.
- [28] EIVANI A R, MEHDIZADE M, CHABOK S, et al. Applying Multi-Pass Friction Stir Processing to Refine the Microstructure and Enhance the Strength, Ductility and Corrosion Resistance of WE43 Magnesium Alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 12: 1946-1957.
- [29] ZHU J Y, JIA H J, LIAO K J, et al. Improvement on Corrosion Resistance of Micro-Arc Oxidized AZ91D Magnesium Alloy by a Pore-Sealing Coating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 889: 161460.
- [30] SHI Z M, LIU M, ATRENS A. Measurement of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys Using Tafel Extrapolation[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(2): 579-588.
- [31] LIU Y X, LIU Z, XU A Y, et al. Understanding Pitting Corrosion Behavior of AZ91 Alloy and Its MAO Coating in 3.5% NaCl Solution by Cyclic Potentiodynamic Polarization[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10(5): 1368-1380.
- [32] JOKINEN V, KANKURI E, HOSHIAN S, et al. Superhydrophobic Blood-Repellent Surfaces[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(24): 1705104.
- [33] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40(0): 546-551.