

镁合金 AZ31 表面液相沉积 Ca-P 生物陶瓷涂层的研究

张春艳, 曾荣昌, 陈 君, 杨 惠, 田中青

(重庆工学院, 重庆 400050)

摘 要: 研究了镁合金 AZ31 经过预钙吸附和阳极氧化预处理后, 在 Hank's 溶液、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合溶液(简称 Ca-P 溶液)中制备 Ca-P 基生物陶瓷涂层的可能性。利用能谱分析仪和 X 射线衍射仪分析了涂层的化学成分和相组成。结果表明, 两种预处理后的 AZ31 镁合金在 Hank's 溶液中均不能沉积得到涂层。而在 Ca-P 溶液中浸泡 48 h 后, 镁合金表面均沉积了 Ca-P 涂层。其结晶产物主要为透钙磷石 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和少量的 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。预钙吸附处理后镁合金表面形成钙的形核点, 在 Ca-P 溶液中沉积所得的涂层均匀致密, 由长、宽 20~50 μm 的片状结晶体组成, 结晶体相互咬合交织生长; 而阳极氧化处理后的 AZ31 在 Ca-P 溶液中沉积所得的涂层则呈竹叶状, 且不致密。

关键词: 镁合金; 阳极氧化; 化学沉积; Ca-P 涂层; 生物材料

中图分类号: TG146.2⁺2; R318.08

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1363-05

金属及其合金由于具有较高的机械强度和断裂韧性, 因而在生物医学领域中特别是承载条件下有广泛的应用。然而传统生物医用材料, 如 316L 不锈钢, Ti6Al4V 合金, 钴-铬合金等植入人体后会释放出诸如钴、铬、镍、钒等对人体组织有害的元素^[1,2]。与之相比, 镁及其合金在人体体液环境下可降解, 其腐蚀产物不仅对人体无害, 而且从生理学角度看对人体还有一定的益处。如成人体内含有镁 30 g, 其中大多数存在于肌肉和骨骼中^[3]。人体中镁缺乏容易引起骨质疏松症, 因此在食品和药物中常需要补充镁^[4]。除此之外, 镁离子与钙、钠、钾离子共同作用能有效控制人体代谢平衡, 且无毒副作用; 镁还能稳固地与磷酸盐结合, 通过控制羟基磷灰石的形成而加速人体组织的矿化过程^[5]。

镁不仅具有优良的生物相容性, 而且具有良好的力学性能。镁及其合金的密度约为 1.7 g/cm³, 与人体骨组织的密度(1.75 g/cm³)接近。同时, 纯镁的弹性模量(45 GPa)也与骨组织相接近(40~57 GPa), 是 Ti6Al4V 合金的一半^[6]。镁及其合金优良的生物和力学性能使其在生物医用领域中受到广泛的关注, 然而较差的耐蚀性能限制了镁及其合金的使用^[7]。在镁合金表面制备羟基磷灰石涂层(HA)可使骨组织长入多孔表面。研究表明^[8], 羟基磷灰石涂层可稳定和降低

镁合金的腐蚀速率, 使镁合金在生理盐水和细胞溶液中均匀腐蚀。因此, HA 在控制镁的降解速率方面具有重要作用。

目前研究较多的是在钛合金表面制备羟基磷灰石涂层。在众多的制备方法中, 仿生沉积法在常温下进行, 工艺简单、成本低廉并可在形状复杂的植入件上沉积出均匀的涂层, 因此受到国内外众多学者的关注^[9,10]。然而与钛合金不同, 镁合金由于其较高的活性, 在化学溶液中沉积 Ca-P 涂层需克服其易腐蚀的特点。最近, Song^[11]等用电化学沉积的方法在镁合金表面制备出 HA 涂层。但是还未见用液相沉积法在镁合金表面成功制备磷灰石涂层的相关报道^[7]。本研究根据在钛合金上制备磷灰石涂层的经验^[12], 选用化学组成相对简单的混合溶液(0.042 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 0.025 mol/L $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) (Ca-P 溶液)作为沉积溶液, 试图对不同表面预处理后的镁合金在 Hank's 溶液和 Ca-P 溶液中沉积 Ca-P 基生物陶瓷涂层。

1 实 验

将挤压镁合金板材 AZ31 (Al 2.5~3.0%; Zn 0.7~1.3% (质量分数)) 切割成 30 mm×30 mm×2 mm 的试样若干, 用金相水砂纸(200#、600#、1000#)依次打磨光滑, 然后用蒸馏水洗净, 最后在丙酮中超声清

收到初稿日期: 2008-10-06; 收到修改稿日期: 2009-05-14

基金项目: 重庆市自然科学基金(CSTC 2008BB0063)

作者简介: 张春艳, 女, 1974 年生, 博士生, 讲师, 重庆工学院材料科学与工程学院, 重庆 400050, 电话: 023-68667650, E-mail: zhangchunyan@cqit.edu.cn

洗 15 min。

分别采取两种方法对镁合金表面进行预处理：预钙吸附处理和阳极氧化处理。预钙吸附处理：在过饱和的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中室温浸泡 12 h，取出，用去离子水清洗。阳极氧化处理：把处理过的镁合金作为阳极，不锈钢作为阴极进行阳极氧化处理。电解液采用 HAE 溶液（化学组成如表 1 所示），电压 76 V，电流密度 $1.5\sim 2.5\text{ A/dm}^2$ ，电解液温度 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 。

将预处理过的 AZ31 镁合金分别放入 Hank's 溶液和 Ca-P 溶液中浸泡，观察试样表面和溶液的变化。48 h 后将试样取出再观察和分析。Hank's 溶液化学组成如表 2 所示，pH 值为 7.4。Ca-P 溶液为 $0.042\text{ mol/L Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $0.025\text{ mol/L NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的混合溶液，pH 值为 5.5。

用扫描电镜（SEM）观察涂层的形貌、结晶情况和致密度；用电子能谱仪(EDS)分析涂层表面的化学成分；涂层的物相组成用 X 射线衍射仪(XRD)分析。

2 结果与分析

2.1 预处理对镁合金表面的影响

在扫描电镜下观察预钙处理的试样，可以看到试样表面有白色絮状纺锤形沉积物，如图 1 所示。能谱分析显示图中白色物质主要为 Ca、Mg、O。而基体的元素组成中没有 Ca。说明预钙化吸附处理后可在镁合金表面形成钙的形核点，为以后的化学沉积提供动力学条件，促进晶体的形核和长大。

镁合金阳极氧化后，在表面形成黄棕色阳极氧化膜，扫描电镜观察（见图 2）可见，阳极氧化膜由很多胞状突起组成，膜上不连续分布着形状不规则的孔洞。能谱分析显示阳极氧化膜中除 Mg、Al 镁合金基体元素外，还存在较多的在阳极氧化过程中 HAE 溶液中引入的 O 和 Mn 元素，说明阳极氧化膜主要是由 Mg、Al、O 和 Mn 组成的多元化合物。

表 1 HAE 溶液组成
Table 1 Chemical composition of HAE solutions ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

KOH	Al(OH) ₃	Na ₃ PO ₄	KF	K ₂ MnO ₄
150	34	34	34	20

表 2 Hank's 溶液组成
Table 2 Chemical composition of Hank's solutions ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

NaCl	KCl	CaCl ₂	NaHCO ₃	C ₆ H ₆ O ₆	MgCl ₂ ·6H ₂ O	MgSO ₄ ·7H ₂ O	KH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O
8.0	0.4	0.14	0.35	1.0	0.1	0.06	0.06	0.06

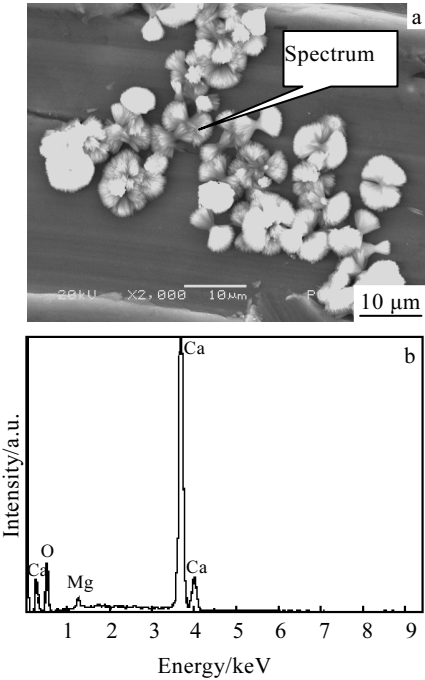


图 1 预钙吸附后 AZ31 镁合金表面 SEM 照片和 EDS 分析
Fig.1 SEM micrograph (a) and EDS spectrum (b) of the AZ31 alloy treated by pre-Ca process

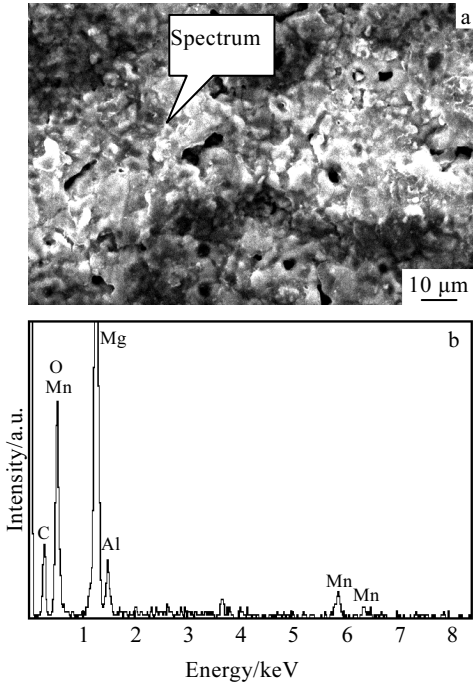


图 2 AZ31 合金阳极氧化后表面 SEM 照片和 EDS 分析
Fig.2 SEM micrograph (a) and EDS spectrum (b) of the AZ31 sample treated by anodized oxidation process

2.2 化学溶液对镁合金表面沉积效果的影响

2.2.1 Hank's 溶液中浸泡

预钙吸附处理后的镁合金在 Hank's 溶液中浸泡 24 h 后, 肉眼可以观察到试样表面有白色物质, 且浸泡试样的容器底部有白色颗粒状沉淀物。更换新溶液 24 h 后现象与更换溶液前相同。取出试样晾干后, 其表面有白色粉末脱落 (见图 3), 经过分析, 白色粉末以及容器底部沉淀物均为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。根据镁合金的腐蚀机理, 阳极反应为: $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$ 。阴极反应为: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ 。总反应为: $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ 。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的存在证明试样基体已经腐蚀。因此, 经过预钙吸附处理得到了某些钙的形核点, 但是由于在 Hank's 溶液中发生严重腐蚀, 不能在镁合金表面沉积得到 Ca-P 涂层。而钛合金表面可仿生沉积羟基磷灰石涂层^[9]。所以, 对于镁合金很难采用类似钛合金的方法来沉积 Ca-P 涂层。

阳极氧化后的镁合金在 Hank's 溶液中浸泡 48 h 的宏观照片和 SEM 照片见图 4。Hank's 溶液浸泡 48 h 后溶液基本保持澄清, 浸泡后液面以下的试样表面阳极氧化膜颜色变浅 (图 4a), 基体表面无白色絮状腐

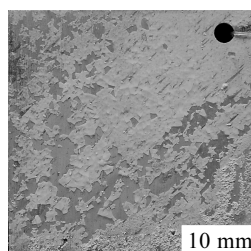


图 3 预钙吸附处理的试样在 Hank's 溶液中浸泡 48 h 后的宏观照片

Fig.3 Macrograph of the AZ31 sample treated by pre-Ca process after immersion in Hank's solution for 48 h

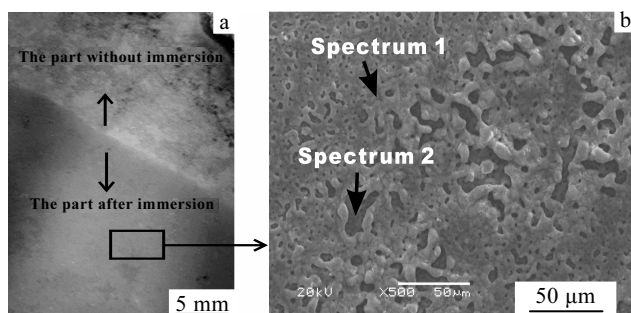


图 4 AZ31 合金阳极氧化后在 Hank's 溶液中浸泡 48 h 的宏观照片和 SEM 照片

Fig.4 Macrograph (a) and SEM micrograph (b) of AZ31 with anodized oxidation after immersion in Hank's solution for 48 h

蚀产物沉淀。扫描电镜下观察发现, 阳极氧化膜表面形成连续的大小不一的孔洞 (图 4b)。通过能谱分析 (见表 3) 得知 1 点处的化学成分主要有 Mg、Al、O 和 Mn, 与图 2 能谱分析结果一致, 为阳极氧化膜层; 点 2 处为孔洞处的化学成分, 主要有 Mg、Al、O, 没有 Mn 元素, 且 O 和 Al 的含量较高, 表明孔洞处仍然是阳极氧化膜, 主要由基体中镁和铝的氧化物组成。由此可知, 在 Hank's 溶液浸泡过程中, 阳极氧化膜较为稳定, 很难有适合 Ca-P 沉积的活性点, 因此镁合金阳极氧化膜表面不能生成 Ca-P 涂层。

2.2.2 Ca-P 溶液中浸泡

预钙吸附处理后的试样在 Ca-P 溶液中浸泡 48 h 后, 表面有均匀的白色涂层, 扫描电镜下观察 (见图 5) 发现, 涂层由长、宽 20~50 μm , 厚度为纳米级的片状结晶体均匀组成, 结晶体相互咬合交织生长。能谱分析 (见表 4) 表明, 结晶体主要由 Ca、P 两种元素构成, Ca/P 比略大于 1。经过 XRD 分析 (图 6 中 b), 此结晶为透钙磷石 DCPD ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 及少量的磷酸三钙 TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。这种晶体相互咬合交织生长的方式可提高涂层的结合强度, 同时形成多孔表面, 有利于骨组织的长入, 实现涂层与骨组织的生物结合^[13]。

阳极氧化后的试样在 Ca-P 溶液中浸泡 48 h 后发现其表面形成白色涂层。扫描电镜下观察发现 (图 7), 涂层由长约 100 μm , 宽 10~20 μm 的竹叶状晶体组成,

表 3 图 4b 中点 1 和 2 处的成分分析

Table 3 Chemical composition of Spectrum 1 and 2 marked in Fig.4b (at%)

Spectrums	O	Mg	Al	Mn
Spectrum 1	39.9	29.05	13.9	17.15
Spectrum 2	48.3	37.49	14.21	—

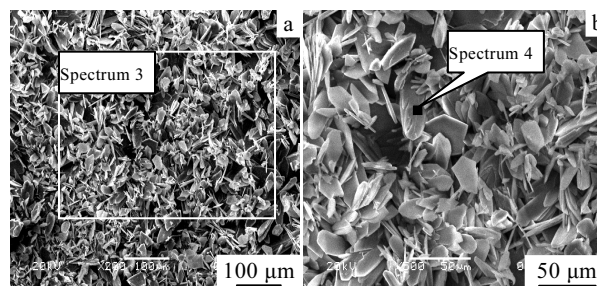


图 5 预钙吸附后的试样在 Ca-P 溶液中浸泡 48 h 的 SEM 照片和图 5a 的放大照片

Fig.5 SEM micrograph of the AZ31 sample with pre-Ca process after immersion in Ca-P solution for 48 h (a), and the magnification of Fig.5a (b)

表 4 图 5 和图 7 中各点和区域成分分析

Table 4 Chemical composition of the points and areas marked in Fig.5 and Fig.7 (at%)

Spectrum	O	P	Ca	Mg	Al	Mn
1 (for area)	70.23	7.26	6.02	11.98	3.70	0.80
2 (for point)	77.40	12.45	10.15	-	-	-
3 (for area)	77.28	10.36	10.87	1.49	-	-
4 (for point)	76.72	11.56	11.72	-	-	-

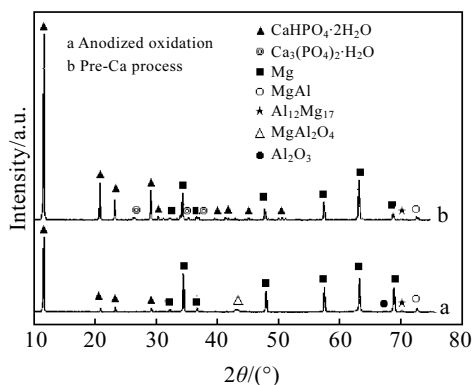


图 6 在 Ca-P 溶液中沉积 48 h 后涂层的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the AZ31 alloy immersed in Ca-P solutions for 48 h

晶体分布较均匀, 然而并不致密, 没有将基体表面全部覆盖。在高倍下观察可见, 竹叶状晶体下层的阳极氧化膜的孔洞没有明显的腐蚀与扩大 (图 7b)。能谱分析 (见表 4) 表明, 结晶体主要由 Ca、P 两种元素构成, Ca/P 比略小于 1。由 XRD 进一步分析 (图 6 中 a) 可知, 结晶涂层主要为透钙磷石 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。XRD 图谱中的镁铝尖晶石 (MgAl_2O_4) 和三氧化二铝 (Al_2O_3) 是 Ca-P 结晶体下多孔阳极氧化膜的主要成分。

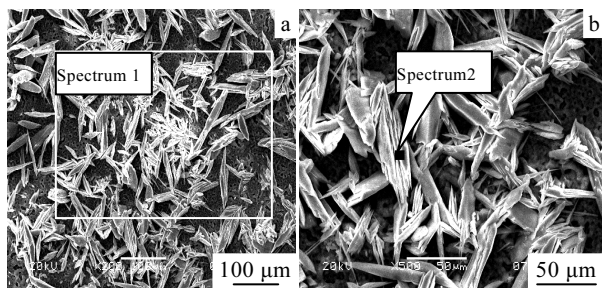


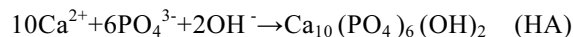
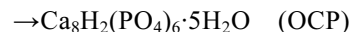
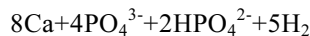
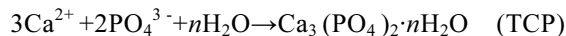
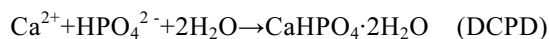
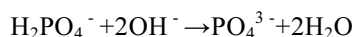
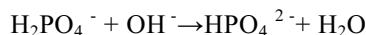
图 7 阳极氧化后的试样在 Ca-P 溶液中浸泡 48 h 的 SEM 照片(a)和图 7a 的放大照片(b)

Fig.7 SEM micrograph of the AZ31 sample with anodized oxidation after immersion in Ca-P solution for 48 h (a) and the magnification of Fig.7a (b)

3 讨论

镁合金阳极氧化处理可以改善其耐蚀性。因此, 在 Hank's 仿生溶液中浸泡 48 h 后, 表面阳极氧化膜未发生明显腐蚀, 以致于无活化合适的形核位置而不能生成涂层。而在经过预钙吸附后, 尽管镁合金表面形成钙的预吸附点, 但在 Hank's 仿生溶液中镁基体发生严重腐蚀, 表面并没有生成涂层。因此, 镁合金不能通过仿生溶液沉积的方法得到涂层。因为镁合金的耐腐蚀性能很差, 要避免镁合金发生腐蚀必须保证镁表面的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 稳定存在, 即浸泡环境的 pH 值必须达到 10.5 以上^[14]。大多数仿生溶液的 pH 值, 如 Hank's 溶液, 都与人体体液的 pH 值相近, 且溶液中含有对镁合金具有强腐蚀性的氯离子^[13], 所以镁合金基体在仿生溶液中会很快被腐蚀, 无法生成涂层。

然而, 两种预处理后的镁合金在 Ca-P 溶液中浸泡 48 h 后, 尽管溶液 pH 值仅为 5.5, 但是在此溶液中钙离子的沉积速度很快, 表面会生成 Ca-P 保护层, 因此镁合金表面不仅没有被腐蚀反而在后续的沉积过程中 Ca-P 盐结晶并长大。根据 Ca/P 比和 XRD 分析, 这种竹叶状或片状结晶体主要是 DCPD 和少量 TCP。从含 Ca^{2+} 及 PO_4^{3-} 的过饱和溶液中析出什么结晶由热力学和动力学两方面决定。热力学方面的考虑是指溶液与析出的固相达到平衡时, 固相的组成由溶液中离子按固相组成构成的活度积 (A_p) 与溶度积 (K_{sp}) 之比决定。Ca-P 涂层的沉积过程比较复杂, 实验涉及到酸碱化学反应、沉淀反应及结晶过程等, 大致如下^[15]:



本实验所用的钙-磷溶液 pH 值为 5.5, 溶液中的 H_2PO_4^- 的电离度很小, 故溶液中存在较多的 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- , 而 PO_4^{3-} 和 OH^- 的浓度极小, 故对于生成 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是有利的, 而不利于生成磷酸八钙, 特别是羟基磷灰石。这与本实验的结果是相吻合的。

4 结论

1) 经过预钙吸附和阳极氧化处理后的 AZ31 镁合金在 Hank's 仿生溶液中化学沉积 48 h 后发生腐蚀, 不能得到涂层。

2) 两种预处理后的镁合金在 Ca-P 溶液中浸泡 48

h 后, 镁合金表面没有被腐蚀, 表面均生成了 Ca-P 涂层。根据能谱和 XRD 分析可知结晶主要为 DCPD 和少量 TCP。

3) 阳极氧化处理后, 在 Ca-P 溶液中浸泡沉积的涂层不致密, 由长约 100 μm , 宽约 10~20 μm 的竹叶状晶体组成; 预钙吸附处理后, 在镁合金表面形成钙的形核点, 在 Ca-P 溶液中浸泡沉积所得涂层均匀致密, 由长、宽约 20~50 μm , 厚度为纳米级的片状晶体组成, 结晶体相互咬合交织生长。

参考文献 References

- [1] Upadhyay D, Panchal M A, Dubey R S *et al. Mater Sci & Eng A*[J], 2006, 432(9): 1
- [2] Dearnley P A. *Surf & Coatings Technol*[J], 2005, 198(8): 483
- [3] Saris N L, Mervaala E, Karppanen H *et al. Clinica Chim Acta* [J], 2000, 294: 1
- [4] Rude R K, Wei L Y. *Calcified Tissue International*[J], 2003, 72(1): 32
- [5] Williams D. *Med Device Technol*[J], 2006, 17: 9
- [6] Li L C, Gao J C, Wang Y. *Surf Coating Technol*[J], 2004, 185(7): 92
- [7] Zeng R C, Dietzel W, Witte F *et al. Adv Eng Mater*[J], 2008, 10: 5
- [8] Witte F, Feyerabend F, Maier P *et al. Biomaterials*[J], 2007, 28(5): 2163
- [9] Zhang Chunyan(张春艳), Gao Jiacheng(高家诚), Li Longchuan(李龙川) *et al. The Chinese J Nonferrous Met*(中国有色金属学报)[J], 2002, 12(S2): 117
- [10] Gao J C, Wang Y, Zhang C Y. *J Functional Mater*[J], 2002, 33(4): 456
- [11] Song Y W, Shan D Y, Han E H. *Mater Lett*[J], 2008, (2): 48
- [12] Yen S K, Lin C M. *Mater Chem Phys*[J], 2002, 77: 70
- [13] Hing K A, Best S M, Tanner K E *et al. Mater Sci: Mater Med* [J], 1999, 34(10): 663
- [14] Zeng R C, Chen J, Ke W *et al. Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2007, 17(S): 194
- [15] Wang Yong(王勇), Gao Jiacheng(高家诚), Zhang Yaping(张亚平) *et al. Rare Met Mater Eng*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(4): 397

Study on Chemical Deposition of Calcium Phosphate Bioceramic Coating on AZ31 Magnesium Alloy Surface

Zhang Chunyan, Zeng Rongchang, Chen Jun, Yang Hui, Tian Zhongqing
(Chongqing Institute of Technology, Chongqing 400050, China)

Abstract: The preparation possibility of the calcium phosphate (Ca-P) bioceramic coating on AZ31 magnesium alloy treated by pre-calcification (pre-Ca) and the anodized oxidation process in Hank's solutions and a mixed solution of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Ca-P solution) was investigated. The chemical composition and phase composition of the coating were analyzed by EDS and XRD. Results indicate that any coating on the AZ31 alloy treated by the above two pre-treatments could not be obtained in Hank's solutions, whereas Ca-P coatings on the same substrates were acquired after the alloys were immersed in Ca-P solutions for 48 h. It was confirmed that this coating consisted of Brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and minor $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Ca nucleation site appeared on the surface of AZ31 alloy after pre-Ca treatment, and the deposited coatings in Ca-P solutions were uniform and compact. They were composed of flake-like crystals with 20~50 μm length and width, which interlaced each other. On the contrary, the coatings on the alloy treated by anodized oxidation in Ca-P solutions were leaf-like and not compact.

Key words: magnesium alloys; anodized oxidation; chemical deposition; Ca-P coatings; biomaterials

Biography: Zhang Chunyan, Candidate for Ph. D., Lecturer, School of Materials Science & Engineering, Chongqing Institute of Technology, Chongqing 400050, P. R. China, Tel: 0086-23-68667650, E-mail: zhangchunyan@cqit.edu.cn