

搅拌摩擦加工结合微弧氧化在 AZ31 镁合金表面制备新型医用抗菌耐蚀涂层

刘子禄^{1,2}, 韩鹏^{1,2}, 王文^{1,2}, 刘强^{1,2}, 强凤鸣^{1,2}, 谢海瑞^{1,2}, 王快社^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学, 西安, 710055;

2. 功能材料加工国家地方联合研究中心, 西安, 710055)

摘要: 本文采用搅拌摩擦加工 (Friction stir processing, FSP) 制备了含羟基磷灰石 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA) 和银 (Ag) 颗粒的 AZ31Mg 合金涂层前驱体, 对前驱体表面进行微弧氧化 (Micro arc oxidation, MAO), 获得了兼具抗腐蚀性和抗菌性的 Mg 合金涂层。结果表明, 前驱体中弥散分布的 HA 颗粒促进了 MAO 涂层的生长, 提高了涂层厚度, 从而提高了涂层的耐蚀性能。同时, FSP 制备前驱体过程中, 平均粒径为 1 μm 的 Ag 颗粒被破碎为平均粒径为 2~10 nm 的纳米颗粒。在随后 MAO 过程中, 纳米 Ag 颗粒由前驱体向 Mg 合金涂层中发生转移。较低的 Ag 含量降低了涂层的腐蚀电流密度, 改善了涂层的耐蚀性能。同时涂层的抗菌性能得到了显著的提高, 涂层对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的最高抗菌率分别达到 99.4% 和 99.96%。

关键词: 镁; 搅拌摩擦加工; 微弧氧化; 抗菌涂层; 腐蚀

中图分类号: TG???

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)0?-0??-0?

镁 (Mg) 及 Mg 合金作为可降解材料, 具有良好的生物相容性。Mg 合金在骨科临床上的推广应用主要面临过快腐蚀降解和细菌感染等问题。因此, 在 Mg 合金表面制备兼具抗腐蚀性和抗菌性能的涂层是解决上述问题的重要途径。通常, 在 Mg 合金涂层中添加羟基磷灰石 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA) 可提高其抗腐蚀性能^[1], 而在 Mg 合金涂层中添加 Ag 可提高其抗菌性能^[2]。

为了制备兼具含 HA 和 Ag 的 Mg 合金涂层, 微弧氧化 (Micro arc oxidation, MAO) 是一种经济且有效的涂层制备技术^[3]。而传统上, 利用 MAO 制备含 Ag 涂层过程中, 需要向电解液中加入 Ag 源, 如纳米 Ag 颗粒^[4]、 CH_3COOAg ^[5] 和 AgNO_3 ^[6] 等。Ag 颗粒悬液的制备过程极其复杂, 且极易在电解液中发生沉淀, 导致 Ag 颗粒难以转移到涂层中。如果向电解液中直接引入 Ag 离子则会产生絮状沉淀, 导致 Ag 颗粒发生团聚, 不利于后续 Ag 离子的释放, 无法保证 Mg 合金涂层的生物安全性^[7]。

搅拌摩擦加工 (Friction stir processing, FSP) 作为一种复合材料制备技术^[8], 可将 HA 和 Ag 以颗粒增强体形式均匀弥散分布在 Mg 基体中, MAO 技术则可将 Mg 基体中添加的元素转移到其涂层中。因此, 结合上述两种技术的优势, 采用 FSP 技术制备出含 HA 和 Ag 的前驱体, 随后进行 MAO, 有望制备出兼具含均匀分布的 HA 和 Ag 颗粒的 Mg 合金涂层。Rao 等人^[9]于 2008 年首次将 FSP 技术与 MAO 技术联用, 发现经 MAO 技术处理

后的 FSP 铝合金表面存在相对较厚 (30~35 μm) 的氧化物陶瓷层。Radhika 等人^[10]研究发现, 与母材 (Base metal, BM) 经 MAO 处理后得到的涂层相比, FSP 样品经 MAO 处理后得到的涂层厚度提高且更加致密。这种厚度较大且致密的涂层减少了模拟人体体液 (Simulated body fluid, SBF) 对金属基体的进一步腐蚀, 延缓了应力腐蚀裂纹的扩展。因此, 采用 FSP 和 MAO 的双联工艺, 有望提高 MAO 涂层的耐蚀性能。

本文采用 FSP 制备了含 HA 和 Ag 颗粒的 Mg 合金涂层前驱体, 利用 MAO 在前驱体表面制备了兼具抗腐蚀性能和抗菌性能的 Mg 合金涂层, 分别分析了前驱体和涂层的微观组织, 评价了涂层的耐蚀性能和抗菌性能。

1 实验

采用 FSP 制备 MAO 涂层前驱体。基材为 AZ31B Mg 合金板材。以打孔方式在 AZ31B Mg 合金板材表面加工出直径为 2.5 mm、深度为 3.8 mm 的预制盲孔。将 Ag 颗粒 (平均颗粒尺寸~1 μm) 和 HA 颗粒 (平均颗粒尺寸~60 nm) 以不同质量比 (0:10、1:9、2:8) 混合嵌入盲孔中 (图 1a)。使用 FSW-LM-BM16-2D 型 FSP 设备对预制板材和 BM 进行 10 道次往复 FSP。加工速度为 200 mm/min、转速为 800 rpm。FSP 后, 沿加工方向切取试样 (图 1b) 并使用 MAO 电源 (NHWDYDM750-5) 制备涂层 (图 1c)。电解质由 5 mL/L ($\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、3 g/L

收到初稿日期:

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年科学基金项目 (52222410); 陕西省杰出青年科学基金 (2022JC-24)

作者简介: 刘子禄, 男, 1998 年生, 硕士研究生, 西安建筑科技大学功能材料加工国家地方联合研究中心, 陕西 西安 71005, E-mail: 2101628807@qq.com

(NaPO₃)₆, 8 g/L KF, 4g/L EDTA-Ca, 1.5 g/L HA 和 0.2 g/L NaOH 组成。MAO 过程中阳极电压为恒定为 450 V, 制备时间为 3 min。

为了便于描述, 将加入 Ag 和 HA 混合粉末质量比分别为 0:10、1:9、2:8 的前驱体样品经 MAO 处理后得到的涂层分别简称为 MAO-HA-Ag0、MAO-HA-Ag1 和 MAO-HA-Ag2 样品。作为对照, 将 FSP 处理后的 Mg 合金经 MAO 后得到的涂层简称为 MAO-BM。

采用扫描电子显微镜 (Gemini 300, SEM) 分析涂层表面和横截面形貌。采用场发射透射电子显微镜 (Talos F200X, TEM) 分析前驱体和涂层中 HA 和 Ag 颗粒形貌和分布。使用 X 射线光电子能谱仪 (KRATOS Ultra DLD, XPS) 分析涂层的化学成分。

根据 ASTM-G31-72, 腐蚀溶液采用 SBF 模拟人体体液, 体积与面积之比为 20 mL/cm²。浸泡时间设置为 14 天, 于 25 °C 下恒温进行。浸泡后通过 SEM 观察腐蚀形貌。

采用 Gamry reference 600+型电化学工作站对样品进行电化学腐蚀性能测试。腐蚀介质为 Hanks'溶液。动电位极化 (PDP) 测量电压扫描速率为 1 mV/s, 扫描区域为 -2 V~-0.5 V。电化学阻抗谱 (EIS) 频率范围为 10⁻⁵~0.01 Hz, 潜在干扰幅度为 5 mV。腐蚀速率 (P_i) 可以直接反应样品的耐腐蚀能力, 可由法拉第定律计算得出^[11]:

$$P_i = 315 \times 10^{-2} \times Z_{i,corr} \times nfp \quad (1)$$

其中 Z 是所用金属的原子量, i_{corr} 是腐蚀电流密度, n 是交换的电子数, f 是法拉第常数 (96485 C mol⁻¹), ρ 是金属的密度。

采用大肠杆菌 (*E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 评价涂层的体外抗菌性能。将涂层样品在 1×10⁶ CFU/mL 的细菌悬液中培养 24 小时。抗菌率计算公式为^[12]: $R = (A - B) / A \times 100\%$, A 是对照组平板表面活菌数, B 是测试样品中活细菌数。

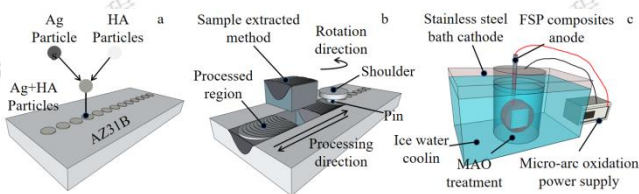


图 1 材料加工示意图: (a) 打孔加粉方式; (b) 搅拌摩擦加工; (c) 微弧氧化加工。

Fig. 1 Schematic diagram of processing: (a) Punching and powder adding method; (b) Friction stir processing; (c) Micro-arc oxidation processing.

2 实验结果

2.1 MAO 前驱体微观组织

图 2a-c 为 Ag 和 HA 粉末混合后的 SEM-BSD 图像, 其中 HA 在 SEM 下为亮度较低白色粉末, 有着不同程度的团聚现象 (图 2a-c), Ag 颗粒为亮度较高的白色小颗粒, 并均匀分散在 HA 粉末中 (图 2b-c)。图 2d 为前驱体的 XRD 图。XRD 分析表表明 α-Mg 是前驱体中的主要相, 所有含 HA 的前驱体中都存在 HA 峰^[13]。且 HA 峰的强度基本保持不变, 说明 FSP 将 HA 成功地结合到 Mg 基体中, 且所有前驱体之间 HA 的含量基本相同。遗憾的是, XRD 相图中并未观察到明显 Ag 颗粒的峰。这是因为 Ag 含量较低所致。

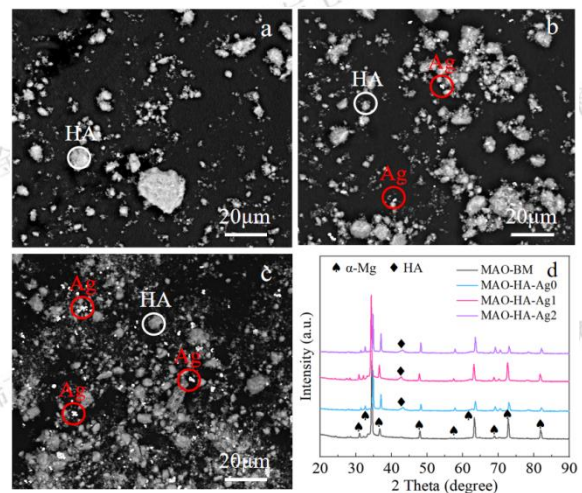


图 2 Ag 和 HA 粉末混合后的 SEM-BSD 图像: (a) MAO-HA-Ag0、(b) MAO-HA-Ag1、(c) MAO-HA-Ag2, 以及 (d) 前驱体的 XRD 曲线

Fig 2 SEM-BSD images of Ag and HA powder mixture: (a) MAO-HA-Ag0, (b) MAO-HA-Ag1, (c) MAO-HA-Ag2, and (d) XRD curves of precursors.

图 3a-d 为 MAO 前驱体 SEM 形貌和元素分布图。可以看出, 未添加 HA 和 Ag 颗粒的 Mg 合金 BM 经过 FSP 处理后, 组织主要为 Mg 基体 (图 3a)。加入 HA 和 Ag 颗粒的前驱体, Mg 基体表面均匀分布着 HA 颗粒, 主要成分为 O、Ca 和 P (图 3b-d)。同时, Ag 颗粒发生破碎, 均匀分布在 Mg 基体中 (图 3c-d)。TEM 结果表明, 经过 10 道次 FSP 后, Ag 颗粒的平均粒径由 1 μm 细化到 2~10 nm (图 3e)。这些纳米 Ag 颗粒具有的高的比表面积, 有利于服役过程中 Ag 离子的释放, 从而提高涂层的抗菌性能^[14], 具体数据将在后文中介绍。

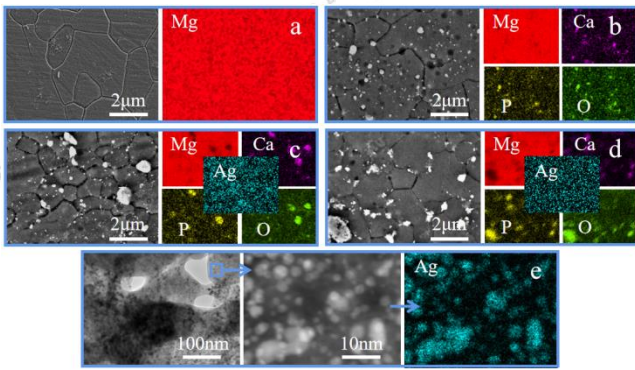


图3 FSP制备的前驱体的SEM显微照片和元素分布图像。(a) MAO-BM、(b) MAO-HA-Ag0、(c) MAO-HA-Ag1、(d) MAO-HA-Ag2和(e) MAO-HA-Ag2的TEM显微照片
Fig. 3 SEM micrographs and element distribution images of precursors prepared by FSP. (a) MAO-BM, (b) MAO-HA-Ag0, (c) MAO-HA-Ag1, (d) MAO-HA-Ag2, and (e) TEM micrograph of MAO-HA-Ag2.

2.2 MAO涂层微观组织

图4为MAO处理后的涂层表面和横截面SEM形貌。可以看出,所有涂层样品表面均分布大量微孔和少量微裂纹。微孔是由于MAO过程中气泡和熔融氧化物通过微弧放电通道喷射和快速冷却造成的^[15]。微裂纹是由于电解质溶液快速冷却时,熔融氧化物体积收缩产生的热应力导致的^[16]。值得注意的是,所有涂层样品均由疏松层(黑色部分)和致密层(白色部分)构成。此外,MAO-BM涂层存在不连续缺陷(图4a)。与MAO-BM涂层相比,MAO-HA-Ag0、MAO-HA-Ag1和MAO-HA-Ag2涂层厚度较厚,且无明显缺陷(图4b-d)。这是因为Mg-HA-Ag前驱体中弥散分布的HA颗粒加速了MAO过程中的电偶腐蚀^[17],促进了MgO的均匀形核,不仅避免了涂层中的不连续缺陷,而且增加了涂层厚度。上述研究表明,采用FSP在Mg合金涂层前驱体中加入HA有助于提高MAO涂层的成形性和内部质量。

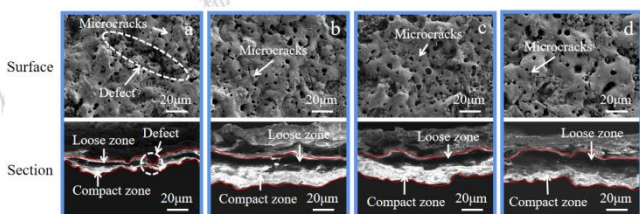


图4 涂层表面和横截面的SEM形貌:(a) MAO-BM, (b) MAO-HA-Ag0, (c) MAO-HA-Ag1, (d) MAO-HA-Ag2
Fig. 4 SEM morphology of coating surface and cross section: (a) MAO-BM, (b) MAO-HA-Ag0, (c) MAO-HA-Ag1, (d) MAO-HA-Ag2.

对涂层进一步表征发现,涂层的主要成分为MgO、HA以及粒径为2~10 nm的Ag颗粒(图5a)。涂层中HA颗粒的来源和形成机制有两种:1)在MAO过程中,电解液中分散的纳米HA颗粒在电场作用下被镶嵌入涂层^[18];2)Mg-Ag-HA前驱体中弥散分布的HA颗粒在MAO电火花烧结作用下伴随熔融氧化物和气泡从微放电通道抛出,随后被复合到MAO涂层^[19]。值得注意的是,在MAO过程中,前驱体中的Ag颗粒从Mg基体向涂层中发生了转移(图5a),并以MgO包裹Ag颗粒生长成为Ag-MgO大颗粒的形式弥散在涂层中,这可能是由于在MAO加工过程中,Ag与相邻的Mg基体产生了强烈的电偶腐蚀作用导致部分MgO陶瓷相进而围绕Ag颗粒进行生长将Ag颗粒包裹,这可能是在SEM和XRD下难以检测到与Ag相关的微观组织和物相成分的原因。高分辨率Ag 3d的XPS图中显示了两个解析结合能:374.3 eV和368.2 eV(图5b和5c),分别对应Ag 3d_{3/2}和Ag 3d_{5/2},这些结合能是由单质Ag和Ag离子贡献的^[12]。这表明:MAO-HA-Ag1和MAO-HA-Ag2涂层中的Ag主要以单质纳米Ag颗粒和氧化银(Ag₂O)纳米颗粒两种形式存在。其中Ag₂O的产生与MAO加工过程中Ag颗粒在局部弧光放电作用下的氧化有关,首先前驱体在MAO加工过程中作为阳极,阳极表面附近的水分子在放电的条件下发生电离,产生质子(H⁺)和氧离子(O²⁻) (式2),其中的包含的Ag失去电子成为银离子(Ag⁺) (式3),Ag⁺具有较强的还原性,极易与O²⁻反应生成氧化银(Ag₂O) (式4),总反应式如式5所示。



图5d和5e为两种含Ag的MAO涂层中O1s的XPS曲线,处于530.2 eV, 531.2 eV和532.2 eV的三个解析结合能分别对应MgO, OH和PO₃⁴⁻^[20],这与TEM分析结果一致。

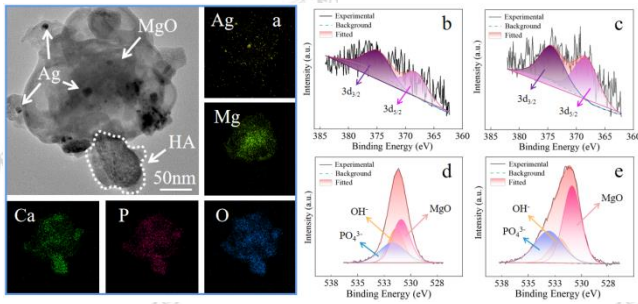


图 5 (a) MAO-HA-Ag2 的 TEM 形态和元素分布; Ag3d 在 (b) MAO-HA-Ag1 和 (c) MAO-HA-Ag2 表面上的 XPS 光谱; O1s 在 (d) MAO-HA-Ag1 和 (e) MAO-HA-Ag2 表面上的 XPS 光谱

Fig. 5: (a) TEM morphology and element distribution of MAO-HA-Ag2; XPS spectra of Ag3d on the surface of (b) MAO-HA-Ag1 and (c) MAO-HA-Ag2; XPS spectra of O1s on the surface of (d) MAO-HA-Ag1 and (e) MAO-HA-Ag2.

2.3 MAO 涂层耐蚀性能

图 6 为涂层经 SBF 模拟体液中浸泡 14d 后的腐蚀形貌。从图中可以看出，所有涂层样品经浸泡后其涂层的结构出现了不同程度的缺失，MAO-BM 和 MAO-HA-Ag0 样品的腐蚀行为与含 Ag 涂层的腐蚀行为不同，MAO-BM 和 MAO-HA-Ag0 涂层成板块状缺损，而其他含 Ag 涂层呈现出均匀腐蚀的腐蚀形貌。这种均匀的腐蚀现象可以认为与涂层中 Ag 的存在有关。在 2.2 小节中对涂层微观组织的表征发现了涂层中 Ag 颗粒被 MgO 包裹的现象，因此推测 Ag 颗粒在 MAO 加工过程中可能为 MgO 相的形成提供了形核位点，由于这种独特的微观组织结构，使涂层在浸泡过程中，围绕涂层中的 Ag 颗粒产生了电偶腐蚀。由于 Ag 颗粒在涂层中分布较为均匀，因此在浸泡腐蚀过程中含 Ag 的涂层出现了均匀腐蚀的腐蚀行为。这种均匀腐蚀可以避免上疏松层过早失效，从而导致腐蚀介质腐蚀涂层的下致密层，引起整体涂层在服役过程中提前失效。涂层中 Ag 含量越高，涂层的腐蚀形貌完整度越高。特别是 MAO-HA-Ag2 涂层的结构基本完整，这是因为涂层中 Ag 离子的释放消耗了 SBF 中的 Cl 离子，阻止了涂层的进一步腐蚀。

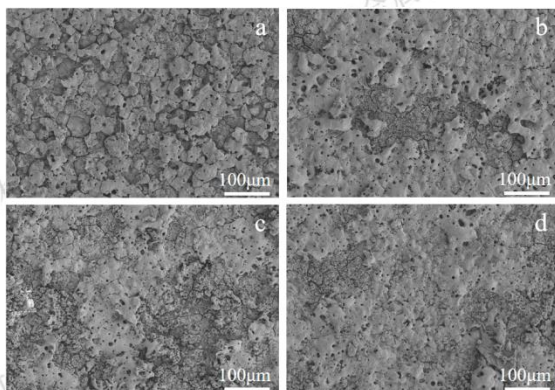


图 6 涂层经 SBF 模拟体液中浸泡 14d 后的腐蚀形貌: (a) MAO-BM; (b) MAO-HA-Ag0; (c) MAO-HA-Ag1; (d) MAO-HA-Ag2

Fig. 6 Corrosion morphology of coatings after immersion in SBF simulated body fluid for 14 days: (a) MAO-BM; (b) MAO-HA-Ag0; (c) MAO-HA-Ag1; (d) MAO-HA-Ag2.

图 7 为 MAO 涂层的极化曲线。可以看出，MAO-BM、MAO-HA-Ag0、MAO-HA-Ag1 和 MAO-HA-Ag2 涂层的腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (i_{corr}) 相差较小，这表明 MAO 涂层中 Ag 颗粒的存在对腐蚀性能的影响较小。值得注意的是，含 HA 和 Ag 涂层的阳极极化曲线存在明显的钝化区，而含 MAO-BM 的涂层钝化区较小，并于 -1.21 V 处率先出现了点蚀电位。这主要是因为 MAO-HA-Ag0、MAO-HA-Ag1 和 MAO-HA-Ag2 涂层厚度较大 (图 4)，对 Mg 基体具有良好的保护能力。

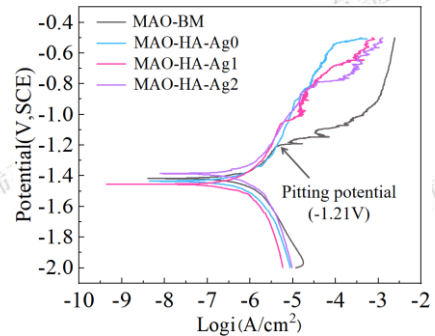


图 7 MAO 涂层的动电位极化曲线

Fig. 7: Potentiodynamic polarization curves of MAO coatings.

结合表 1 可以看出，MAO-HA-Ag1 样品腐蚀电流密度最小，为 $6.157 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ，其他涂层样品的腐蚀电流密度较大且均处于同一数量级。将腐蚀电流密度换算为年腐蚀速率 P_i 后，可以发现 4 种涂层样品按耐蚀性能从强到弱依次 MAO-HA-Ag1 > MAO-HA-Ag0 > MAO-BM > MAO-HA-Ag2。

表 1 MAO 涂层样品的动电位极化曲线的拟合数据

Table 1 Fitting data of the potentiodynamic polarization curve of MAO coating samples

| Samples | E_{corr} (V) | i_{corr} (A/cm^2) | P_i (mm/y) |
|------------|----------------|--------------------------------|------------------------|
| MAO-BM | -1.418 | 7.137×10^{-8} | 1.583×10^{-3} |
| MAO-HA-Ag0 | -1.435 | 5.322×10^{-8} | 1.18×10^{-3} |
| MAO-HA-Ag1 | -1.455 | 6.157×10^{-9} | 1.366×10^{-4} |
| MAO-HA-Ag2 | -1.386 | 9.095×10^{-8} | 2.017×10^{-3} |

图 8a 为 EIS 阻抗谱中阻抗模量与频率的 Bode 图。

可以从图中看出，所有的涂层样品具有相似的频率响应特性。值得注意的是，对于 Bode 图中 4 种涂层样品对应曲线的斜率变化，可以看出，随着涂层中 Ag 含量的增加，其 Bode 曲线的斜率变缓，这表示涂层的电化学反应速度较慢，具有较好的耐蚀性能。MAO-HA-Ag2 涂层虽然有着最差的耐蚀性能，但是其腐蚀速率的变化是较为平稳的，而 MAO-BM 样品的 Bode 曲线在中频区域的斜率开始变陡，其斜率的绝对值明显大于 MAO-HA-Ag2，且阻抗模量开始低于 MAO-HA-Ag2。MAO-HA-Ag0 的斜率与 MAO-BM 接近，这说明了涂层中 Ag 的引入会使涂层的局部腐蚀速率与整体腐蚀速率相一致。这一点可以从上文中的浸泡腐蚀实验的结果中得到印证，即 MAO-BM 和 MAO-HA-Ag0 样品的涂层上疏松层呈“板块”状消失，而含 Ag 的涂层 MAO-HA-Ag1 和 MAO-HA-Ag2 的腐蚀形貌中上疏松层的消失区域的分布较为均匀。

图 8b 为 EIS 阻抗谱中相位角与频率的 Bode 图。可以看出，对于所有的涂层样品，在低频时相位角接近 0 度，表示电势和电流之间几乎没有相位差，这意味着电化学反应是由电容控制的，在高频时相位角接近 90 度，表示电势和电流之间存在很大的相位差，这意味着电化学反应是由电阻控制的。对于相位角图中的所有曲线均出现了斜率的连续性变化而形成半圆形的峰，这体现了电化学反应类型的变化，MAO-BM 在 0.01 Hz-10 Hz 的范围内相位角斜率变化不大，呈斜线状，这说明在 0.01 Hz-10 Hz 范围内 MAO-BM 样品发生的是电荷传递为主的电化学反应，这种反应类型中电子的传递过程主要是通过电解质溶液中的离子完成，意味着涂层未被明显腐蚀，而在 10 Hz 之后的区域中相位角曲线的斜率增大后又减小形成了半圆状的峰，说明在这个频率范围内 MAO-BM 样品发生的是质量传递为主的电化学反应，意味着开始有腐蚀产物的生成。与其他涂层样品的相位角曲线相比，MAO-BM 样品的“半圆峰”向中频区移动，这意味着较差的耐蚀性。对于涂层中 Ag 含量的提高，其在高频处的相位角降低，说明了该涂层的在高频处电化学反应的动力学过程与电流的变化速度的相性较好，这可能是涂层中导电性能较好的 Ag 贡献的作用。

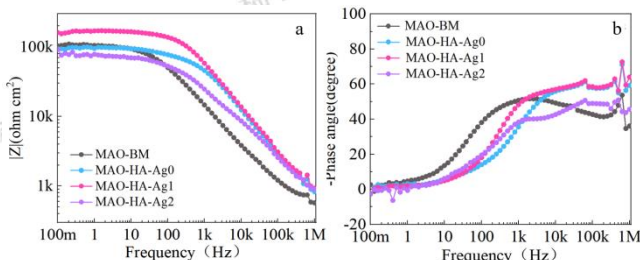


图 8 EIS 阻抗谱：(a) Bode 阻抗模量图；(b) Bode 相位角图

Fig. 8 EIS impedance spectrum: (a) Bode impedance modulus diagram; (b) Bode phase angle diagram.

图 9 为涂层于 Hanks 溶液中的 EIS 阻抗谱拟合电路，模型为 $R_s(CR(QR(QR)))$ ，在拟合电路中， R_s 代表工作电极与对电极之间的溶液电阻； CPE_f 代表腐蚀产物层的电容； R_f 代表腐蚀产物层的电阻； Q_{dl1} 代表腐蚀产物层与涂层之间的双电层电容； R_{dl1} 为腐蚀产物层与涂层之间的电荷转移电阻； Q_{dl2} 为涂层与前驱体之间的双电层电容， R_{dl2} 为涂层与前驱体之间的电荷转移电阻。这里需要说明的是，对于该腐蚀模型，由于涂层在 EIS 阻抗谱测试过程中的腐蚀过程不涉及前驱体，因此对于本研究制备的涂层样品，其电化学腐蚀过程中腐蚀产物层电阻 R_f 起主导作用，即 R_f 越大，腐蚀产物层的电荷转移电阻越大，涂层越难被腐蚀。EIS 拟合数据如表 2 所示，按照 R_f 值的大小可以将 4 种样品的耐蚀性能进行排列，即 $MAO-HA-Ag1 > MAO-HA-Ag0 > MAO-BM > MAO-HA-Ag2$ ，这与上述极化实验得到的耐蚀性能规律相同。

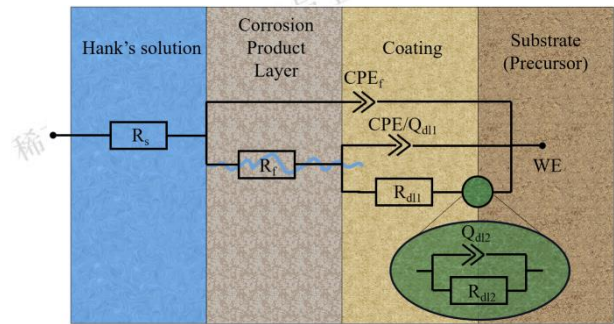


图 9 EIS 拟合电路

Fig. 9 EIS fitting circuit.

表 2 EIS 拟合数据

Table 2 EIS fitting data.

| Samples | MAO-BM | MAO-HA-Ag0 | MAO-HA-Ag1 | MAO-HA-Ag2 |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $R_s/\Omega \text{ cm}^2$ | 1.06×10^{-2} | 2.13×10^{-3} | 5.68×10^{-4} | 7.24×10^{-4} |
| $CPE_f \sim Y_f / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ | 1.59×10^{-10} | 1.49×10^{-10} | 1.59×10^{-10} | 9.85×10^{-11} |
| $R_f/\Omega \cdot \text{cm}^2$ | 1.18×10^5 | 9.70×10^4 | 1.71×10^5 | 7.69×10^4 |
| $Q_{dl1} \sim Y_{dl1} / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ | 6.26×10^{-7} | 4.26×10^{-8} | 1.98×10^{-8} | 1.39×10^{-7} |
| $Q_{dl1} \sim n$ | 5.62×10^{-1} | 6.67×10^{-1} | 7.43×10^{-1} | 6.25×10^{-1} |
| $R_{dl1}/\Omega \text{ cm}^2$ | 5.59×10^2 | 1.12×10^3 | 1.95×10^3 | 9.13×10^2 |
| $Q_{dl2} \sim Y_{dl2} / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ | 1.45×10^{-7} | 1.13×10^{11} | 2.30×10^{-9} | 1.25×10^{-8} |
| $Q_{dl2} \sim n$ | 8.41×10^{-1} | 6.52×10^{-5} | 1 | 8.63×10^{-1} |
| $R_{dl2}/\Omega \text{ cm}^2$ | 3.96×10^5 | 8.79×10^{-7} | 2.69×10^3 | 2.71×10^3 |

2.4 MAO 涂层抗菌性能

图 10 为金黄色葡萄球菌和大肠杆菌与涂层表面共培养后的生长状态和抗菌活性定量。与 MAO-BM 和 MAO-HA-Ag0 涂层相比, MAO-HA-Ag1 和 MAO-HA-Ag2 涂层对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率分别达到 97% 和 99% 以上。与金黄色葡萄球菌相比, 涂层对大肠杆菌表现出更好的抗菌活性, 这与 Salim 等人^[21]研究结果相一致。尤其 MAO-HA-Ag2 涂层表面几乎无细菌菌落形成。这主要归因于涂层中纳米 Ag 颗粒对细菌的抑制作用。MAO-BM 涂层的抗菌率高于 MAO-HA-Ag0, 这是可能是由于 MAO-BM 涂层的耐蚀性能较差, 在与细菌培养期间释放了的 Mg 离子导致的碱性应力对细菌的生长产生了抑制作用^[22]。综上, FSP 制备前驱体过程中, 破碎的纳米 Ag 颗粒在 MAO 过程中发生转移, 有助于提高涂层的抗菌活性。

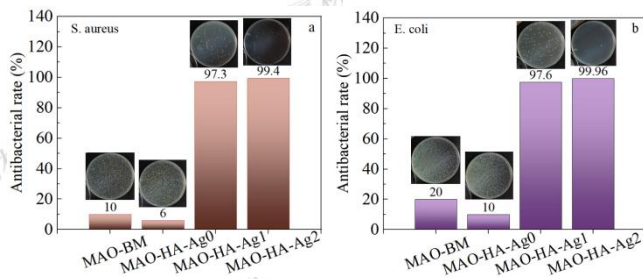


图 10 涂层对 (a) 金黄色葡萄球菌和 (b) 大肠杆菌抗菌活性定量
Fig. 10 Quantitative antibacterial activity of coatings against (a) *S. aureus* and (b) *E. coli*.

3 结论

本文首次利用 FSP 制备了兼具 HA 和 Ag 颗粒的 MAO 镁合金涂层前驱体。在 FSP 过程中, 平均粒径为 1 μm 的 Ag 颗粒被破碎为平均粒径为 2~10 nm 的纳米颗粒。在随后 MAO 过程中, 纳米 Ag 颗粒由前驱体向涂层中发生转移。前驱体中添加的 HA 颗粒有助于提高后续 MAO 涂层的成形性。HA 的存在提高了涂层的耐蚀性, 前驱体中 Ag 含量较低(Ag 和 HA 的混粉比重为 1:9)时制备的涂层在保持优异抗菌性能的同时, 改善了涂层的耐蚀性能。总之, 采用 FSP 和 MAO 双联工艺可以制备兼具耐腐蚀性和抗菌性的 Mg 合金涂层。

参考文献 References

- [1] Wang J, Deng S, Meng M *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 454: 129157.
- [2] Chen Hong(陈宏), Ren Yuyu(任雨雨), Ding Jian(丁健) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工

- 程)[J], 2023, 52(2): 745-752.
- [3] Zhang Yuan(张源), Zheng Ruining(郑瑞宁), Liu Yun(刘芸) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(1): 374-387.
- [4] Li Y, Yang C, Yin X *et al.* *Journal of Materials Chemistry B*[J], 2019, 7(22): 3546-3559.
- [5] Chen Y, Dou J, Pang Z *et al.* *Surface Engineering*[J], 2021, 37(7): 926-941.
- [6] Sukuroglu E E. *Advances in Materials Science and Engineering*[J], 2018, 2018: 1-7.
- [7] Gliga A R, Skoglund S, Odnevall Wallinder I *et al.* *Particle and fibre toxicology*[J], 2014, 11: 1-17.
- [8] Wang W, Han P, Peng P *et al.* *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*[J], 2020, 33: 43-57.
- [9] Rao K P, Ram G D J, Stucker B E. *Scripta Materialia*[J], 2008, 58(11): 998-1001.
- [10] Radhika K, Lakshminarayanan A K. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*[J], 2022, 236(2): 1255-1273.
- [11] Chu J H, Sun G X, Tong L B *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2021, 617: 126370.
- [12] Han Q, Li Y, Lu X *et al.* *Materials Letters*[J], 2021, 293: 129731.
- [13] Ho Y H, Man K, Joshi S S *et al.* *Bioactive materials*[J], 2020, 5(4): 891-901.
- [14] Xiu Z, Zhang Q, Puppala H L *et al.* *Nano letters*[J], 2012, 12(8): 4271-4275.
- [15] Narayanan T S N S, Park I S, Lee M H. *Progress in Materials Science*[J], 2014, 60: 1-71.
- [16] Liu L, Yu S, Liu E *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2021, 271: 124935.
- [17] Ho Y H, Joshi S S, Wu T C *et al.* *Materials Science and Engineering: C*[J], 2020, 109: 110632.
- [18] Zheng Z, Zhao M C, Tan L *et al.* *Surface Engineering*[J], 2021, 37(7): 942-952.
- [19] Necula B S, Apachitei I, Tichelaar F D *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2011, 7(6): 2751-2757.
- [20] Van Phuong N, Gupta M, Sungmo M. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27(5): 1087-1095.
- [21] Aktug S L, Durdu S, Aktas S *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 375: 46-53.
- [22] Feng H, Wang G, Jin W *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(15): 9662-9673.

A new antibacterial and corrosion resistance coating on the AZ31 magnesium alloy prepared via friction stir processing combined with micro arc oxidation

Zilu Liu^{1,2}, Peng Han^{1,2}, Wen Wang^{1,2}, Qiang Liu^{1,2}, Fengming Qiang^{1,2}, Hairui Xie^{1,2}, Kuaishe Wang^{1,2}

(1.Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2.School of Metallurgical Engineering, National and Local Joint Engineering Research Center for Functional Materials Processing, Xi'an 710055, China)

Abstract: In this paper, the AZ31 magnesium (Mg) alloy coating with antibacterial properties and corrosion resistance was successfully obtained through friction stir processing (FSP) combined with micro arc oxidation (MAO). FSP was firstly utilized to introduce hydroxyapatite (HA) and silver (Ag) particles and prepare the precursor of AZ31 Mg alloy coating. Subsequently, MAO was employed to transfer HA and Ag particles into the surface of Mg alloy, then forming the coating. It is shown that the dispersed HA particles in the precursor promoted the coating growth in the MAO process and increased the thickness of the coatings, improving in the corrosion resistance. The Ag particles with an average size of 2-10 nm refined by FSP were easily to be transferred from the precursors to the Mg alloy coatings during the MAO process, the lower Ag content reduces the corrosion current density of the coating and improves its corrosion resistance. At the same time, the antibacterial performance of the coating has been significantly improved, and the coatings exhibited excellent antibacterial properties with the highest rates of against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* reaching to 99.4% and 99.6%, respectively.

Key words: Magnesium; Friction stir processing; Micro arc oxidation; Antibacterial coating; Corrosion

Corresponding author: Wang Kuaishe, Ph. D., Professor, College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 029-82205096, E-mail: wangkuaishe888@126.com