

冷轧钢表面锆盐复合硅烷涂层的性能及结构研究

Property and Process of Cold-rolled Steel Zirconia-silica Coating

杨玉昌,王 锋,胡剑青,涂伟萍

(华南理工大学 化学与化工学院,广州 510640)

YANG Yu-chang, WANG Feng, HU Jian-qing, TU Wei-ping

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, South China

University of Technology, Guangzhou 510640, China)

摘要: 采用溶胶-凝胶法,以氟锆酸钠与 1,2-双(三甲氧基硅基)乙烷(BTMSE)为前驱体,在冷轧钢基体上制备无机/有机复合硅烷涂层。采用电化学技术(Tafel 曲线与阳极极化曲线)及硫酸铜点滴实验对比考察复合硅烷涂层与纯硅烷涂层防腐性能。使用 SEM, FTIR, XPS 等测试方法考察其腐蚀前后表面形貌、官能团组成、元素价键结构等性质。结果表明:相比于纯硅烷涂层,复合涂层的腐蚀电流密度明显降低,极化电阻明显增大,腐蚀前后微观形貌基本不变。通过 XPS 对价键进行分析,认为在金属表面形成了 Si—O—Zr 键。对锆盐在金属表面成键及防腐机理进行探讨,并提出了新的结构模型。

关键词: 溶胶-凝胶法;氟锆酸钠;复合硅烷涂层;结构模型

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.04.010

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)04-0050-06

Abstract: A thin top layer composed of zirconia and organosilicone was prepared on the cold-rolled steel through condensation reactions by sol-gel method, using sodium fluozirconate and 1,2-bis(trimethoxysilyl)ethane as precursor. The anti-corrosion property of the coating was measured by electrochemical testing methods and CuSO_4 dripping experiment. The functional groups, morphology and composition were investigated by SEM, FTIR and XPS methods, respectively. The results indicate that, compared to the pure silane coating, the corrosion current density of the composite coating is much lower and the polarization resistance increases significantly, and the morphology does not change essentially after the corrosion. The XPS analysis reveals that Si—O—Zr bond was formed on the surface. A new structural model is gave after investigating the mechanism of bonding and anti-corrosion of the zirconium salt on the surface.

Key words: sol-gel method; sodium fluozirconate; composite silane coating; structural model

冷轧钢由于其表面光洁,加工性能优良,被广泛应用于制造汽车、家电、工业设备和各种工程机械等领域,冷轧钢的腐蚀会为其应用带来很大影响。采用硅烷对金属表面处理从而提高金属防腐能力以及对漆膜的附着能力,是一种新兴的金属表面处理方法,有望取代传统表面处理技术。国内外学者在硅烷化金属表面处理方面做了较为深入的研究。例如硅烷膜的存在可以有效提高金属防护能力^[1-3],硅烷在金属表面水解以及成膜工艺等^[4]。但是单层的硅烷膜还不能达到耐腐蚀的标准,因此需要对硅烷膜进行改性。主要方向有硅烷复合溶液的表面处理^[5],以及采用无机纳米粒子如纳米二氧化硅等^[6-8]对硅烷溶液的掺杂改性。这些改性不仅能弥补纯硅烷膜自身无法克服的一些缺陷,如膜薄、力

学性能差等,还可发挥某些掺杂元素的特殊功效。

Zr 作为一种稀有金属,具有很强的抗腐蚀性能,极高的熔点,超高的硬度和强度等特性。研究人员已经进行了锆盐转化膜在金属防护方面的研究^[9,10]。本工作以氟锆酸钠与 1,2-双(三甲氧基硅基)乙烷(BTMSE)为前驱体,用溶胶-凝胶法制备了锆盐掺杂的无机/有机复合硅烷涂层,并对掺杂改性复合涂层的耐腐蚀性能、表面形貌、元素价键结构等进行了研究。

1 实验

1.1 原材料

2mm 厚冷轧钢板(广州市武中金属有限公司);1,

2-双(三甲氧基硅基)乙烷(BTMSE)(工业品,南京能德化工有限公司);氟铅酸钠(AR,上海三爱思试剂有限公司);甲醇,(AR,南京化学试剂有限公司);去离子水等。

1.2 实验过程

冷轧钢的预处理:采用 $80\text{mm} \times 20\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的冷轧钢作为处理试样。成膜前,对基材进行处理:磨光→水洗→丙酮清洗→水洗→去离子水洗→吹干,制成 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 工作电极,放入干燥皿中待用。

硅烷溶胶液的制备:按照 $v(\text{BTMSE}) : v(\text{甲醇}) : v(\text{蒸馏水}) = 5 : 15 : 80$ 配制,用 0.01mol/L 硝酸与氨水调节精确 $\text{pH} = 4.1$ 。常温下在密闭容器中磁力搅拌 60min ,陈化水解 24h 后得到单硅烷溶胶液。

铅盐复合硅烷溶胶液的制备:将一定量氟铅酸钠与水混合,完全溶解,得到铅盐溶液。按照 $v(\text{BTMSE}) : v(\text{甲醇}) : v(\text{铅盐溶液}) = 5 : 15 : 80$ 配制,用 0.01mol/L 硝酸与氨水调节精确 $\text{pH} = 4.1$ 。常温下在密闭容器中磁力搅拌 60min ,陈化水解 24h 后得到复合溶胶液。其中铅盐溶液为 $1 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 氟铅酸钠溶液。

硅烷膜的制备:将制备得到的冷轧钢预处理试样,室温下在 0.10% (质量分数,下同) NaOH 溶液中浸泡 30s ,然后用去离子水冲洗,再用去离子水完全浸湿(以便形成无缝水膜),采用浸渍方法,将试样分别放入硅醇溶液及硅醇掺杂溶液中浸泡 5min ,取出后用压缩空气吹干,放入烘箱中,在 150°C 下烘干 30min 。

本工作中采用铅盐复合硅烷溶液和硅烷溶液处理 2 个成膜冷轧钢试样,分别编号 1 和 2,未成膜的冷轧钢空白试样编号 3。

1.3 测试方法

采用 PHS-3 型精密酸度计测定 pH 值;采用 LEO1530VP 型高分辨率扫描电镜(SEM)观察涂层的表面形貌;采用 Vector 33 型傅里叶变换红外谱仪测试铅盐复合硅烷涂层的傅里叶红外光谱(FTIR);采用 Axis Ultra DLD 型多功能 X 射线光电子能谱仪对铅盐复合涂层进行光电子能谱分析(XPS);采用 CHI660B 型电化学工作站及硫酸铜点滴实验^[11]对硅烷涂层进行耐腐蚀性考察。

在电化学技术中,通过测量极化曲线可以获得有关金属腐蚀电极上进行的腐蚀过程动力学信息^[12]。本工作中,通过电化学方法评价冷轧钢表面硅烷膜的耐腐蚀性能。评价在 CHI660B 型电化学工作站上进行,采用三电极体系,工作电极为形成有硅烷膜的冷轧钢试样(面积为 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$),参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极采用面积为 $10\text{mm} \times$

10mm 铂电极,腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液,Tafel 曲线扫描电势初始点位 -1.0V ,终止电位 -0.2V ,扫描速率 1mV/s ;阳极极化曲线扫描电势范围为 $-0.8 \sim 0.2\text{V}$,扫描速率 1mV/s ;测试均在 25°C 恒温条件下进行。

在硫酸铜点滴实验中,将 1L 含 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 41g , NaCl 35g 和 $\text{HCl}(0.10\text{mol/L})$ 13mL 的溶液滴 1 滴到待考察涂层表面,用秒表记录其出现淡红色的时间,取 5 次的平均值,各试样取 3 片。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀效果分析

2.1.1 Tafel 曲线分析

将试样 1, 2, 3 分别浸于 3.5% NaCl 溶液中测定其 Tafel 曲线,图 1 为不同试样的自腐蚀电流密度与自腐蚀电位的变化关系。可以看出,相对于空白试样 3 的极化曲线,试样 1, 2 的阳极极化曲线向低电流方向移动,试样 1 的移动尤为明显。说明了冷轧钢板在硅烷膜的防护作用下,阳极过程得到了更为显著的抑制。阳极过程就是金属被氧化为金属离子或化合物的反应^[13],因此这表明,硅烷膜的存在使金属表面与腐蚀介质隔离,有效的阻碍了电子在溶液与金属之间双电层的扩散与迁移速率,使得腐蚀的动力下降,腐蚀速率降低。

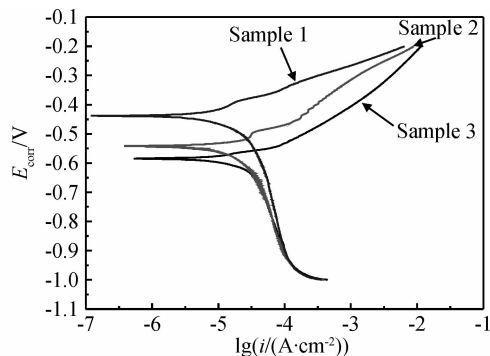


图 1 试样 1, 2, 3 的 Tafel 曲线

Fig. 1 Tafel curves of sample 1, sample 2 and sample 3

表 1 给出了试样 1, 2, 3 在 3.5% NaCl 溶液中的电化学腐蚀参数。其中 b_a , b_c 分别为 Tafel 曲线阳极斜率与阴极斜率。可以看出,试样 1, 2, 3 的自腐蚀电位(E_{corr})依次减小。此电位越负,表明阴阳极之间的电位差越大,即反应发生的热力学趋势大,所以试样 1 的腐蚀热力学趋势最小,试样 3 的腐蚀热力学趋势最大。试样 1 和试样 2 的腐蚀电流密度(i_{corr})明显小于试样

3,其中试样 1 的腐蚀电流密度是试样 3 的 30%。电化学腐蚀的实质在于电子的交换,腐蚀电流越大,电极反应越容易进行,反之不宜进行,所以可以看出,试样 1 的腐蚀速率最慢,试样 2 其次,试样 3 最快。在涂覆复合硅烷膜及纯硅烷膜后,试样 1,2 的极化电阻 R_p 提高了数倍,其中试样 1 约为空白试样 3 的 4 倍,试样 2 约为空白试样 3 的 2 倍。

表 1 试样 1,2,3 电化学腐蚀参数

Table 1 Electro-chemical corrosion parameters of sample 1, sample 2 and sample 3

Sample No	E_{corr}/V	b_a/mV	b_c/mV	$i_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	$R_p/(k\Omega \cdot cm^2)$
1	-0.438	80.71	342.46	5.18	4.155
2	-0.541	148.81	347.10	16.06	2.19
3	-0.584	126.27	447.82	44.54	0.962

2.1.2 阳极极化曲线分析

试样 1,2,3 的阳极极化曲线如图 2 所示。可以看出,随着电势的增加,冷轧钢表面有防护膜的试样 1 和试样 2 比没有防护膜的试样 3 的腐蚀电流密度小,其中试样 1 的腐蚀电流密度在电势增长过程中一直小于试样 2 的腐蚀电流密度。说明表面形成的硅烷膜有耐腐蚀性能。当电势增加到 -0.1V 时,可以观察到,试样 2 的腐蚀电流密度增幅开始增大,说明试样 2 的单硅烷保护开始失效,腐蚀开始加剧。但当外接电势增加到 0.2V 时,试样 1 的腐蚀电流密度增幅仍然很小,几乎没有变化。由此可知,经过铅盐复合的硅烷膜的防腐蚀效果明显好于纯硅烷防护膜。

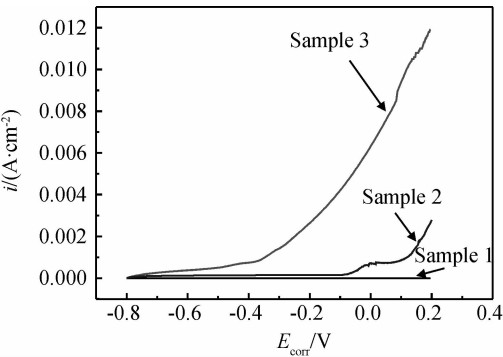


图 2 试样 1,2,3 的阳极极化曲线

Fig. 2 Anodic polarization curves of sample 1, sample 2 and sample 3

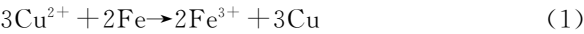
2.1.3 硫酸铜点滴实验

试样 1 与试样 2 的耐 $CuSO_4$ 点滴时间如表 2 所示。硫酸铜点滴实验中出现淡红色,主要是发生了氧化还原反应(式 1)。

表 2 试样 1,2 耐 $CuSO_4$ 点滴时间

Table 2 Anti- $CuSO_4$ corrosion time of sample 1 and sample 2

		Time/s						Average time/s
		1	2	3	4	5	6	
Sample 1	1	63.18	61.47	67.03	63.19	64.16		63.81
	2	62.50	65.97	61.47	60.92	65.78		63.33
	3	62.11	59.09	58.59	63.06	61.49		60.87
Sample 2	1	30.97	27.10	28.75	27.00	26.87		28.12
	2	30.86	30.75	30.19	32.84	33.19		31.57
	3	29.75	35.69	32.12	31.45	32.25		32.25



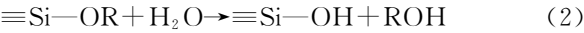
而硅烷膜及复合膜的存在可以阻止反应的发生。因此,点滴时间的长短可以反映出膜层耐腐蚀性能的优劣。从表 2 可知,试样 1 铅盐复合涂层的耐腐蚀性能优于试样 2 纯硅烷防护涂层。

2.1.4 SEM 测试分析

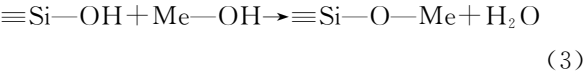
对试样 1 与试样 2 腐蚀前后的冷轧钢进行电镜扫描,得到其表面微观形貌,如图 3 所示,其中腐蚀后的试样是阳极极化电压 0.2V 下的试样。通过对比图 3(a-1)与(a-2)可以看出,试样 1 腐蚀前后的形貌变化不大,说明铅盐掺杂的硅烷防护膜对腐蚀起到了很好的抑制作用。对比图 3(b-1)与(b-2)可以看出,试样 2 腐蚀前后微观形貌变化较大,有部分区域已经发生线腐蚀及点腐蚀,但仍有较大区域由硅烷防护膜覆盖,未观察到腐蚀现象。另外观察图 3(b-1),可以发现试样 2 形成的硅烷膜有部分裂痕,不够致密,而铅盐掺杂硅烷涂层形成的防护膜没有观察到明显裂痕,对基底覆盖度高。

硅烷在金属表面形成具有防腐性能的硅烷膜主要有以下三类反应组成:

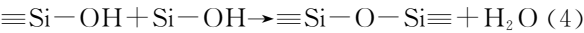
硅烷中烷氧基基团在水中发生水解,形成硅羟基基团:



硅羟基基团与金属羟基基团发生脱水缩合反应形成 $Si-O-Me$ 键:



硅羟基基团发生自身脱水缩合反应,形成 $Si-O-Si$ 键,从而在金属表面上形成三维网络结构:



一般来讲^[5], $Si-O-Me$ 与 $Si-O-Si$ 的密度越大,硅烷与金属的附着力越好;三维网络越密集,硅烷对金属的防腐蚀能力越高。然而反应式(3)与(4)在水环境下,都会发生逆向水解,导致金属失去硅烷膜的覆盖,腐蚀的发生。同时,由于在电化学测试中,有小分子 Cl^- 的存在,作为腐蚀介质穿过三维网

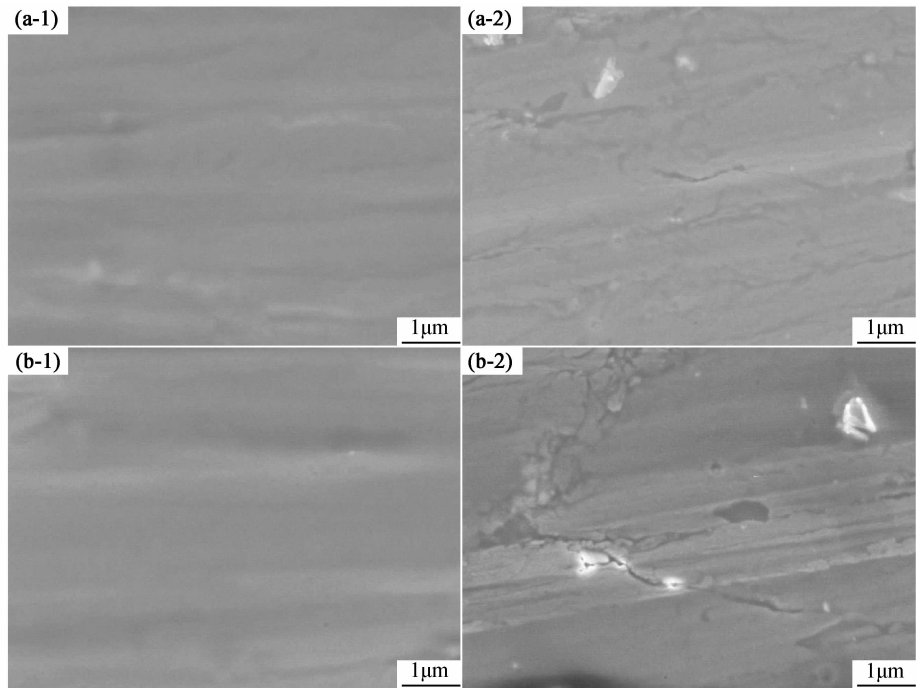


图 3 试样 1,2 腐蚀前后表面形貌
(a)试样 1;(b)试样 2;(1)腐蚀前;(2)腐蚀后

Fig. 3 SEM surface micrographs of sample 1, sample 2 before and after the corrosion
(a)sample 1;(b)sample 2;(1)before corrosion;(2)after corrosion

络扩散至金属基体表面,从而加快金属的腐蚀。
经过铅盐掺杂的硅烷涂层在基体上有较高的覆盖度,可能是由以下原因引起的^[6]:适量铅盐掺杂可以提高硅烷膜三维网状的结构密度,并提高硅烷膜/金属界面层的结合强度,同时铅盐的掺入可延长水、离子等腐蚀介质扩散到金属基体的路径,从而提高硅烷的耐腐蚀性能。

2.2 铅盐掺杂硅烷膜在金属表面结构分析

2.2.1 傅里叶变换红外光谱分析

对试样 1 进行了表面反射红外吸收光谱分析,如图 4 所示。

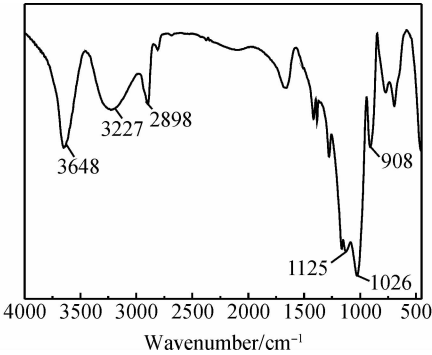


图 4 试样 1 红外光谱图
Fig. 4 FTIR spectrum of sample 1

Si—OH 中—OH 伸缩振动吸收峰,说明 Si—OH 在基体表面未完全缩合,有游离羟基存在。在波数为 3227cm⁻¹处可能为 OH 基团的氢键缔合峰。在波数 2898cm⁻¹处的峰是亚甲基上对称伸缩振动产生的吸收峰。1125cm⁻¹与 1026cm⁻¹对应的 Si—O—Si 不对称伸缩振动产生的吸收峰,在波数为 695~900cm⁻¹范围内出现一些明显的宽化峰,可能是 Si—O—Si, Si—O—Me 吸收峰间的相互重叠造成的。红外光谱分析表明,铅盐掺杂硅烷体系在金属表面形成了以 Si—O—Si 键为主体的网状防护膜,并与金属离子之间存在价键。

2.2.2 复合膜 X 射线光电子能谱分析

图 5 为试样 1 复合膜的 X 射线光电子能谱的全元素扫描全谱图。通常在 XPS 全元素扫描谱中可以得到膜层中所含元素的信息,复合膜的主要组成元素为 Si,Zr,C,O,F 和 Fe,由于氟铅酸钠是强电解质,因此表面有少许 Na 元素残留,峰强度较弱。由于 H 元素无法从 XPS 能谱中得出,在组成膜层的元素中,可能还有 H 的存在。

图 6 是冷轧钢(试样 1)表面复合膜中主要元素 Si,O,Zr 与 Fe 的 XPS 窄扫描图谱。对窄幅扫描谱采用高斯/劳伦特斯方程最小均方差 Shirley 消背底方法进行拟合,并将拟合峰的结合能与 NIST Database 数据库进行对比。

可以观察到,在波数为 3648cm⁻¹与 908cm⁻¹处为

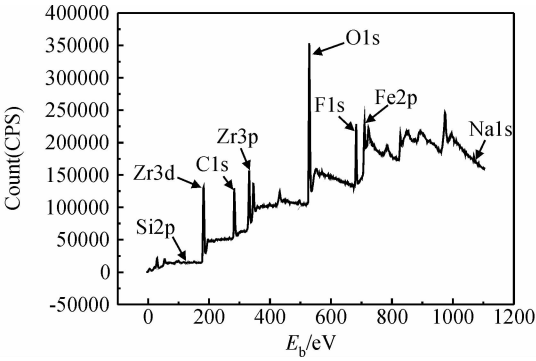


图 5 试样 1 全元素扫描全谱图
Fig. 5 Survey XPS spectrum of sample 1

从图 6(a)中可以看出, Si2p 峰由四个拟合峰堆叠构成, 四个峰的结合能分别为: 102. 2, 99. 7, 100. 1, 99. 4eV。对照数据库可知, 四个峰分别对应于 Si—O—Si, Si—O—Fe, C—Si—O—Si—C 与 Si—O—Zr 中的 Si, 说明硅烷已经在冷轧钢表面吸附, 并形成了三维网络结构。图 6(b)是 O1s 的能谱图。可以看出, O1s 峰主要由四个拟合峰堆叠构成, 四个峰的结合能分别为: 533. 8, 530. 2, 529. 8, 530. 9eV。四个峰分别对应于 Si—O, Si—O—Fe, Fe—O 与 ZrO₂ 中的 O。图 6(c)中, Zr3d 的峰主要两个拟合峰堆叠构成, 两个峰的结合能分别为 184. 9, 182. 4eV。对照数据库可

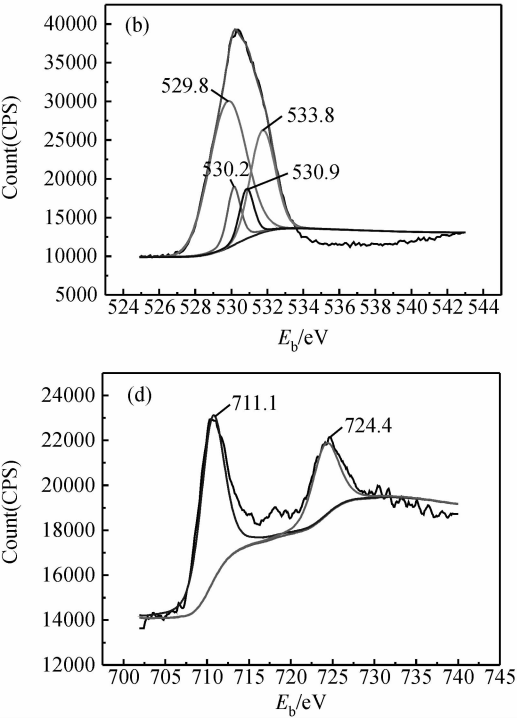
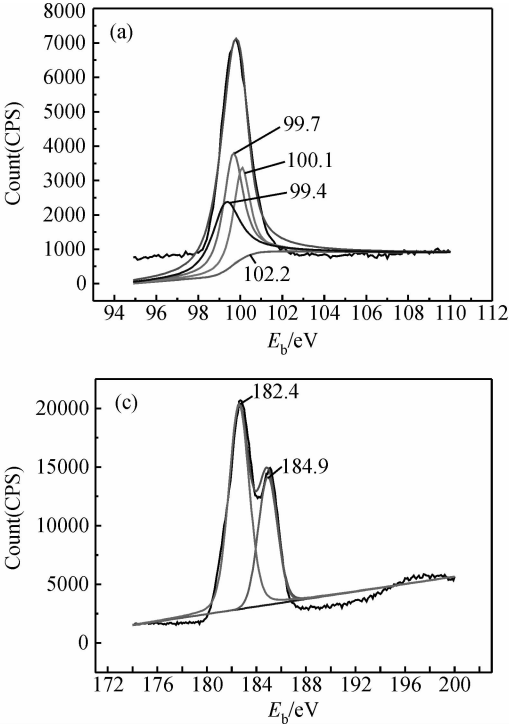


图 6 试样 1 典型元素 XPS 谱图
(a) Si2p 高分辨谱图; (b) O1s 高分辨谱图; (c) Zr3d 高分辨谱图; (d) Fe2p 高分辨谱图
Fig. 6 XPS spectra of typical elements for sample 1

(a) XPS spectra of Si2p region; (b) XPS spectra of O1s region; (c) XPS spectra of Zr3d region; (d) XPS spectra of Fe2p region

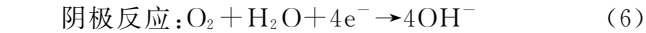
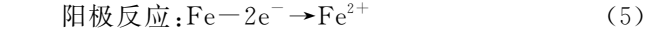
知, 两个峰分别对应于 ZrO₂ 与 ZrF₆²⁻ 中的 Zr 峰, 说明在复合膜中, 有 ZrO₂ 的存在。图 6(d)是 Fe2p 的能谱图。从能谱图中可以得出, 复合膜中 Fe2p_{1/2} 的峰出现在 711. 1eV 处, 对应与 Fe—O 中 Fe 峰。Fe2p_{3/2} 的峰出现在 724. 4eV 处, 对应于 FeO—OH(铁的水化合物)中的 Fe 峰^[14]。

XPS 分析可以得到表面组成及结合状态的信息, 能进一步给出表面化学的细致情节^[14]。从 XPS 窄扫描图谱分析中可以得出, 复合硅烷涂层在冷轧钢表面形成三维网状结构, 而铅盐可能在金属表面沉积, 并且在表面形成了由 Fe 与 Zr 的氧化物、氢氧化物所构成

的复合膜层。

2. 2. 3 铅盐在金属表面成键及防腐机理探讨

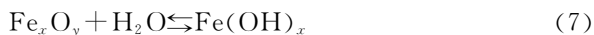
冷轧钢表面的电化学腐蚀主要包括:



只要两种反应中的一种得到抑制, 都会使腐蚀进程受到阻滞。未经防护的冷轧钢金属表面 O₂ 与电子可以自由地在金属表面扩散与迁移, 宏观表现为具有较大的阴极、阳极反应速率及腐蚀电流密度。而硅烷膜的存在可以有效地阻碍 O₂ 的扩散与电子的迁移, 同时抑制阴极反应与阳极反应。从 Tafel 曲线中可以

看出,硅烷膜及 Zr 掺杂改性的硅烷膜对阳极反应的抑制效果明显大于对阴极反应的抑制效果。这主要是由于硅烷与金属离子之间结合生成了化学键 Si—O—Me,并且硅烷自身也形成了以 Si—O—Si 键为主体的三维网状结构^[15],有效地降低了冷轧钢表面的反应活性,同时使得金属表面与腐蚀介质隔离,从而抑制腐蚀的过程。硅烷通过形成三维网状膜层从而抑制腐蚀的进行,相当于在金属表面起到钝化的作用,类似起到了相界面缓蚀剂^[13]的功能。

另一方面,从实验结果得知,铅盐掺杂改性可以显著提高金属的耐腐蚀性。结合 XPS 窄扫描图谱里对复合膜 Zr 元素及 Si 元素可能价键的分析,对铅盐在提高耐腐蚀性的机理探讨如下:冷轧钢在铅盐掺杂硅烷溶液中浸泡处理时,由于吸附作用,在金属基体表面的水分解成 H^+ 和 OH^- ,界面处较高的 pH 值环境使金属的氧化物溶解形成水合化合物:

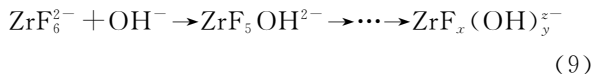


由于水中有游离 F^- 的存在,与金属表面的 Fe^{x+}

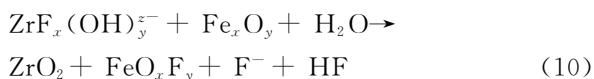
结合,发生双水解反应:



又由于 F^- 的消耗, ZrF_6^{2-} 与金属基体表面较为富集的 OH^- 反应:



$ZrF_x(OH)_y^{\varepsilon-}$ 与金属表面的水合化合物反应,形成含有 ZrO_2 的复杂氧化物膜层:



硅烷溶液中有 SiOH 的存在,同样可以与氧化物膜层中的带有羟基的水合化合物反应形成 Si—O—Zr 键。

通过上述及硅羟基自身缩合、硅羟基与金属表面羟基缩合反应,形成了三维空间网状结构。结构模型如图 7 所示。外层硅氧烷结构可以有效地阻止 O_2 , H_2O 等对金属基体的侵蚀, ZrO_2 的杂化膜层对金属主体进行覆盖,同样可以对腐蚀起到减缓作用。

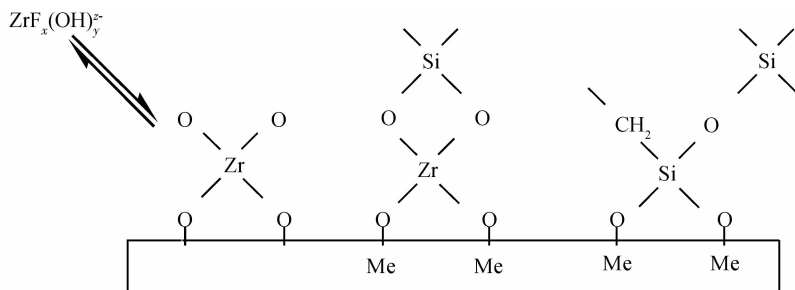


图 7 冷轧钢表面复合涂层结构模型

Fig. 7 Structural model of zirconia-silica coating on cold-rolled steel

3 结论

(1)以氟铅酸钾与 1,2-双(三甲氧基硅基)乙烷(BTMSE)为前驱体,采用溶胶-凝胶法在冷轧钢表面制备了平整、无裂痕的铅盐掺杂无机/有机复合硅烷涂层。

(2)利用电化学方法对复合涂层及纯硅烷涂层进行耐腐蚀性对比实验,复合涂层防腐蚀效果明显好于纯有机硅涂层。

(3)复合涂层在冷轧钢表面由含有 $ZrO_2 \cdot FeO_xF_y$ 的复合膜及以 Si—O—Si 键为主体的三维空间网状结构组成,根据实验结果,对复合涂层提出了新的结构模型。

参考文献

[1] ZHU D Q, VAN OOIJ W J. Corrosion protection of AA 2024-T3

by bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide in sodium chloride solution[J]. Corrosion Science, 2003, 45 (10): 2177—2197.

[2] NIE T, VAN OOIJ W J, GORECKI G. Comparative EIS study of pretreatment performance in coated metals[J]. Prog Org Coat, 1997, 30(4): 255—263.

[3] SETH A, VAN OOIJ W J, PUOMI P, et al. Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals—an overview and mechanistic study[J]. Prog Org Coat, 2007, 58(2—3): 136—145.

[4] 徐溢,唐守渊,滕毅.直接用作金属表面新型防护涂层的硅烷偶联剂水解效果分析[J].腐蚀与防护,2000,21(4):157—159.

[5] ZHU D Q, VAN OOIJ W J. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl] amine and vinyltriacetoxysilane[J]. Prog Org Coat, 2004, 49(1): 42—53.

[6] VIGNESH P, ZHU D Q, VAN OOIJ W J. Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys[J]. Prog Org Coat, 2003, 47(3): 384—392.

键作用, PAA 中的酰胺键与 BHA 中的一 OH 形成氢键作用, 两相之间结合较为稳定; 复合材料结晶度有所下降, 但仍然保持良好热稳定性。

(3) 随着 BHA 的加入, 材料的抗压强度增强, 抗弯强度略有减小, 并且与人体皮质骨相匹配。

(4) 体外降解实验表明, 含 30% BHA 含量的样品失重率在 8 周后稳定在 $(12.81 \pm 0.35)\%$, 抗压强度达到 (99.01 ± 2.53) MPa, 抗弯强度达到 (72.75 ± 0.65) MPa, 具有生物力学相容性和稳定性。

参考文献

- [1] 崔福斋. 生物材料[M]. 北京: 清华大学工业出版社, 2004. 112—127.
- [2] 时东陆. 生物材料导论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005. 172—196.
- [3] MA P X. Biomimetic materials for tissue engineering[J]. Adv Drug Deliver Rev, 2008, 60(2): 184—198.
- [4] 辛雷, 苏佳灿. 可降解人工骨材料研究进展[J]. 创伤外科杂志, 2011, 13(3): 272—275.
- [5] 吴一民. 人工骨修复材料的现状与展望[J]. 内蒙古医学院学报, 2005, 27(3): 237—240.
- [6] FATHI M H, HANIFI A, MORTAZAVI V. Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder[J]. J Mater Process Tech, 2008, 202(1—3): 536—542.
- [7] 孙丽荣, 范涛, 黄勇, 等. 羟基磷灰石陶瓷材料的研究趋势及展望[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(6): 1145—1150.
- [8] 范正基. 氨基酸聚合物在生产中的应用前景[J]. 广东科技, 1997, (8): 1—6.

- [9] ZHANG W P. Synthesis and characterization of biodegradable copolymers based on 6-aminocaproic acid and α -L-alanine [J]. Polymer Bulletin, 2008, 60(2—3): 323—330.
- [10] ZHANG W P, HUANG Y Q. Biodegradable copoly (amino acid)s based on 6-aminocaproic acid and L-Leucine[J]. J Polym Environ, 2011, 19(1): 177—181.
- [11] PIERO D C, CONCETTA L R. Stereoselective synthesis of (1R, 4R)-N-acyl-2-oxa-5-aza-bicyclo[2. 2. 1] heptan-3-ones via mesoionic compounds. An improved synthesis of cis-4-hydroxy-D-proline[J]. Tetrahedron: Asymmetry, 2002, 13(2): 197—201.
- [12] WANG X, LI Y B, WEI J, et al. Development of biomimetic nano-hydroxyapatite/poly (hexamethylene adipamide) composites[J]. Biomaterials, 2002, 23(24): 4787—4791.
- [13] 严永刚, 李鸿, 吕国玉, 等. 含钙的磷酸盐成分的可降解生物活性复合材料及制备方法[P]. 中国专利: CN101342384, 2009-01-14.
- [14] 孙皎, 郭尚春, 何伟. PGLA 降解产物对材料降解性能影响的体外研究[J]. 生物医学工程学杂志, 2006, 23(5): 1062—1065.
- [15] 吴刚. 材料结构表征及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 258—360.
- [16] 周维祥. 塑料测试技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 80—90.
- [17] WEI J, LI Y B. Tissue engineering scaffold of nano-apatite crystals and polyamide composite[J]. Eur Polym J, 2004, 40(3): 509—515.

收稿日期: 2012-01-15; 修订日期: 2012-09-04

作者简介: 蒋佳春(1986—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 高分子特种工程材料及其复合材料, 高分子/磷灰石复合生物医用材料, 联系地址: 四川省成都市四川大学望江校区物理科学与技术学院(610064), E-mail: jiangjiachunscu@163.com

(上接第 55 页)

- [7] MONTEMORA M F, PINTO A R, FERREIRA M G S. Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO₂ nanoparticles[J]. Elec Acta, 2009, 54(22): 5179—5189.
- [8] CABRAL A M, TRABELSI W. The corrosion resistance of hot dip galvanized steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide solutions doped with Ce(NO₃)₃[J]. Corrosion Science, 2006, 48(11): 3740—3758.
- [9] 王双红, 刘常升, 单凤君, 等. AA6061 铝合金表面钛锆膜的结构及性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(6): 420—423.
WANG Shuang-hong, LIU Chang-sheng, SHAN Feng-jun, et al. Corrosion performance of Zr and Ti containing passivation films for AA6061 aluminum alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2008, 20(6): 420—423.
- [10] 张宝泉, 张宝凤, 徐黎明, 等. 硅锆复合膜的制备与表征[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(3): 444—448.
ZHANG Bao-quan, ZHANG Bao-feng, XU Li-ming, et al. Preparation and Characterization of silica-zirconia composite membranes[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universi-

- ties, 2006, 20(3): 444—448.
- [11] 余取民, 李荣喜, 卢红梅. 钢铁表面免水洗锌系磷化膜的常温制备与性能表征[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(5): 940—944.
- [12] 王凤平, 康万利, 敬和民. 腐蚀电化学原理、方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008. 198.
- [13] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 232.
- [14] 王建祺, 吴文辉, 冯大明. 电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1992. 8.
- [15] VAN OOIJ W J, ZHU D Q, STACY M, et al. Corrosion protection properties of organofunctional silanes—an overview[J]. Tsinghua Science and Technology, 2005, 10(6): 639—664.

收稿日期: 2012-03-17; 修订日期: 2012-11-15

作者简介: 杨玉昌(1987—), 男, 硕士, 主要从事有机硅金属表面处理及树脂合成方面研究, 联系地址: 广州市华南理工大学 16 号楼 314 (510640), E-mail: young81@foxmail.com