

沉积时间对镁合金表面 Ca-P 生物涂层 耐蚀性能的影响

朱明, 朱青, 余勇, 许雄

(西安科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710054)

摘要: 目的 镁合金在生物医学领域具有很好的应用前景, 为消除其在人体环境中降解速度过快的不足, 需在镁合金表面制备一层能够降低其腐蚀速度且具有很好生物相容性的防护涂层。方法 采用电沉积法在 AZ91D 镁合金表面制备 Ca-P 生物涂层, 沉积条件为: 在 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 浓度分别为 0.1 mol/L 和 0.06 mol/L 的电解液中, pH 值 4.5, 沉积电压 2 V, 沉积时间分别为 1、2、3 和 4 h。采用 XRD、SEM/EDS 分析 Ca-P 涂层的相结构、微观形貌和化学成分, 测试 Ca-P 涂层在 Hank's 模拟体液中的极化曲线。结果 镁基体表面均获得物相为 DCPD(二水合磷酸氢钙)的生物涂层, 但涂层表面形貌随沉积时间的不同变化明显, 当沉积时间为 3 h 时, 涂层颗粒尺寸均匀、细小, 涂层钙磷比为 1.324。极化曲线结果表明, 沉积 1 h 时涂层对基体已有一定的防护作用, 随着沉积时间的加长, 涂层的腐蚀电压也呈增大趋势。相对镁基体, 沉积 3 h 的涂层腐蚀电位升高了 180 mV, 腐蚀电流密度降低了 3 个数量级。结论 当沉积时间为 3 h 时, 涂层的耐蚀性最好。

关键词: 电沉积; 镁合金; 极化曲线; 耐蚀性; DCPD

中图分类号: TQ153.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)05-0162-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.05.025

Effect of Deposition Time on the Corrosion Resistance of Ca-P Coating on the Surfaces of Mg-based Alloy Prepared by Electrodeposition Method

ZHU Ming, ZHU Qing, YU Yong, XU Xiong

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

ABSTRACT: **Objective** Magnesium alloy possesses a good potential application in the biomedical field, to overcome its overly rapid degradation speed in human environment, a protective coating with good biological compatibility should be deposited on the surface of magnesium alloy. **Methods** Ca-P bioactive coatings were prepared on the surface of AZ91D magnesium alloy by electrodeposition method. The deposition conditions were: 0.1 mol/L of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.06 mol/L of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, pH=4.5, deposition voltage 2 V, and deposition time 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, respectively. The phase structure, microstructure and chemical

收稿日期: 2016-01-16; 修订日期: 2016-04-05

Received: 2016-01-16; Revised: 2016-04-05

基金项目: 国家自然科学基金(51201131); 陕西省科技新星项目(2013KJXX-42)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51201131) and Youth Science and Technology Star Project of Shanxi Province (2013KJXX-42)

作者简介: 朱明(1978—), 男, 博士, 副教授, 主要从事金属材料表面改性及防护涂层研究。

Biography: ZHU Ming(1978—), Male, Ph.D., Associate professor, Research focus: surface modification of metal materials and protective coatings.

composition of Ca-P coating were analyzed by XRD and SEM/EDS, and the polarization curves of Ca-P coating in Hank's solution were tested. **Results** The results showed that DCPD coating was prepared on the surface of magnesium substrate by electrodeposition. The microstructure changed obviously with time and when the deposition time was 3 h, the particle size of the coating surface was the most uniform and fine, and the Ca-P ratio was 1.324. Polarization curve results showed that when the deposition time was 1 h the coating had produced protection for magnesium substrate. The corrosion voltage showed an increasing trend with prolongation of time, but the corrosion current reached the lowest. The corrosion potential of the coating was increased by 180 mV, and the corrosion current density was decreased by 3 orders of magnitude compared with the magnesium matrix. **Conclusion** The corrosion resistance of Ca-P coating was the best when the deposition time was 3 h in this paper.

KEY WORDS: electrodeposition; magnesium alloy; polarization curve; corrosion resistance; DCPD

作为潜在的骨植入材料, 镁及镁合金受到了广泛的关注与研究^[1]。与其他金属材料相比, 镁的弹性模量仅为 45 GPa, 最接近人体骨的弹性模量 (10~30 GPa), 因此, 镁合金作为植入材料在骨移植时可大大降低应力遮挡效应^[2-4]。然而, 镁合金的耐腐蚀性能很差, 尤其在富含 Cl^- 的人体生理环境中腐蚀速度更快, 这使得人体组织愈合前镁合金的机械完整性得到损坏^[5]。所以, 镁合金作为生物医用材料, 必须通过合金化或者表面改性方法提高其耐蚀性。

二水磷酸氢钙(DCPD)^[6]因其良好的生物相容性和骨传导性, 被广泛地用作生物医学材料。钙磷石的化学成分、结构与天然骨十分相似, 使得它在人体体液或血液中的溶解度很低^[7]。目前制备钙磷石的表面处理方法主要有微弧氧化法^[8-9]、仿生法^[10]、溶胶凝胶法^[11]、化学转化法^[12]、水热法^[13]和电沉积法^[14-15]。其中, 电沉积法相对于微弧氧化法设备投资少, 生产费用低, 相对于仿生法实验周期短, 工艺实施具有连续性, 并且电沉积一般是在常温进行, 避免了高温下对镁基体的影响, 通过控制电压、电解液浓度和时间等参数还可以改变涂层的表面形貌和化学组成。电沉积法制备钙磷涂层最早应用于钛合金表面。有研究者在 1991 年采用电沉积法在钛合金表面获得磷酸钙涂层, 涂层为均匀、多孔、无取向的晶体, 并且以片状晶体形成一个完整的互锁结构^[16]。随着镁合金在医学领域的应用范围不断扩展, 电沉积法也相继应用于镁合金。Song^[17]等在镁合金表面制备出 3 种 Ca-P 涂层, 包括 DCPD($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、HA($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)和 FHA($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{F}_x$), 对比了在 m-SBF 介质溶液中这 3 种涂层的耐蚀性, 结果表明 DCPD 在 m-SBF 中是高度可溶的, 而 HA 脆性大并容易分解, 在长达一个月的浸泡实验后, 只有 FHA 涂层表面仍然完整并具有良好的耐腐蚀性。

电沉积法制备 Ca-P 涂层的工艺研究较多, 但关于沉积时间对涂层生长及耐蚀性研究的报道甚少。本文在优化磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)和硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)浓度配比的基础上, 选用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为 0.1 mol/L, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为 0.06 mol/L 的电解液, 采用电沉积法在镁合金表面制备了 Ca-P 生物涂层, 并研究了不同的电沉积时间对涂层的形貌、成分、结构以及涂层在模拟人体体液中耐蚀性能的影响。

1 实验

1.1 材料

本文实验基材选用 AZ91D 镁合金, 其化学成分(以质量分数计)为: Al 9.01%, Mn 0.40%, Zn 0.75%, Si 0.04%, Fe 0.003%, Cu 0.015%, Ni 0.001%, Mg 余量。将镁合金切割为 15 mm×15 mm×1 mm 的试样。将切割后的镁合金用 400#—2000#号砂纸打磨后, 放入无水乙醇中清洗 15 min, 而后用蒸馏水冲洗晾干备用。

1.2 Ca-P 涂层制备

配制 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为 0.1 mol/L, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为 0.06 mol/L 的电解液, 用稀硝酸和氨水调节其 pH 值为 4.5。电沉积过程中石墨作为阳极, 镁合金作为阴极, 石墨电极面积为 2 cm²。电压采用 2 V (MPS308 直流稳压稳流电源, 北京切克斯电子科技有限公司), 时间梯度为 1、2、3、4 h 四个水平。实验所用试剂均为分析纯, 实验用水为蒸馏水。

1.3 结构与性能测试

1.3.1 电化学测试

使用双单元电化学工作站 (CS2350, 武汉科斯特仪器有限公司) 测定镁合金 Ca-P 涂层的极化曲线。实验采用三电极体系进行测试, 工作电极为

镁合金试样, 试样暴露面积为 1 cm^2 , 辅助电极为铂片, 参比电极为 $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{ mol/L KCl}$, 极化曲线扫描速率为 1 mV/s , 腐蚀介质为 Hank's 人体模拟汗液, 1000 mL Hank's 溶液成分为: NaCl 8 g, NaHCO_3 0.35 g, KCl 0.224 g, K_2HPO_4 0.167 g, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.305 g, CaCl_2 0.278 g, Na_2SO_4 0.071 g, 1 mol/L 的 HCl 溶液 20 mL。试样在腐蚀介质溶液中的开路电压趋于稳定即可进行测试。

1.3.2 微观形貌与结构测试

使用日本电子株式会社的 JSM-6390Series 型扫描电镜(SEM)观察表面涂层的微观形貌, 并用其附带的能谱仪表征涂层的成分; 使用日本岛津公司的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层的物相组成。

2 结果与分析

2.1 涂层的宏微观形貌与成分

2.1.1 涂层的宏观形貌

图 1 为不同沉积时间钙磷涂层的形貌, 其中沉积时间为 3 h 和 4 h 的涂层相对较厚, 但 4 h 的试样表面的涂层极易被抹掉。

2.1.2 涂层的微观形貌

图 2 中列出了沉积时间为 1、2、3 和 4 h 时涂层的微观形貌。由图 2a 和图 2b 可知, 当沉积时间

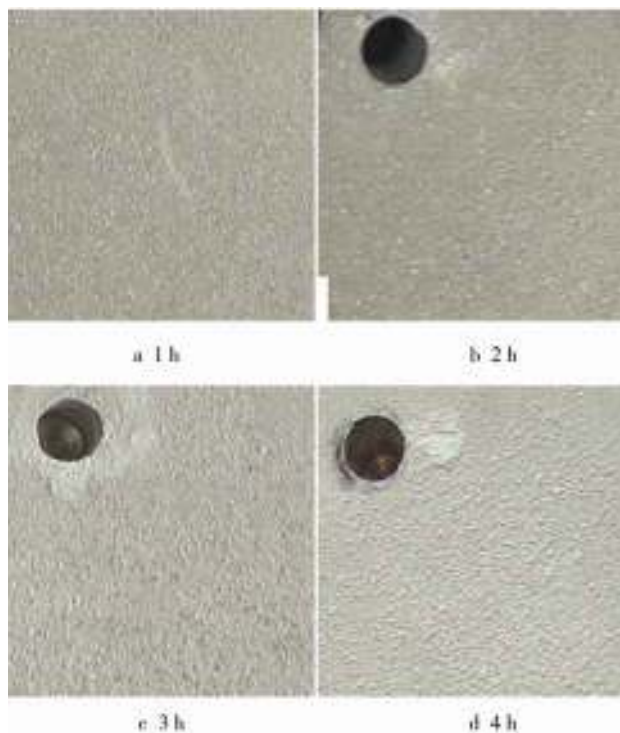


图 1 不同沉积时间钙磷涂层的宏观形貌
Fig.1 Surface morphologies of calcium phosphorus coatings with different deposition time

为 1 h 时, 镁基体表面已经被一层灰白色的涂层完全均匀覆盖, 涂层呈片层状排列。当沉积时间为 2 h 时, 表面形貌与沉积 1 h 的完全不同, 涂层呈不规则排列, 且表面有絮状物出现。这主要是因为恒压情况下, 随着时间的增加, 涂层表面沉积物也在不断增加, 使得试样表面的导电性降低, 最终使

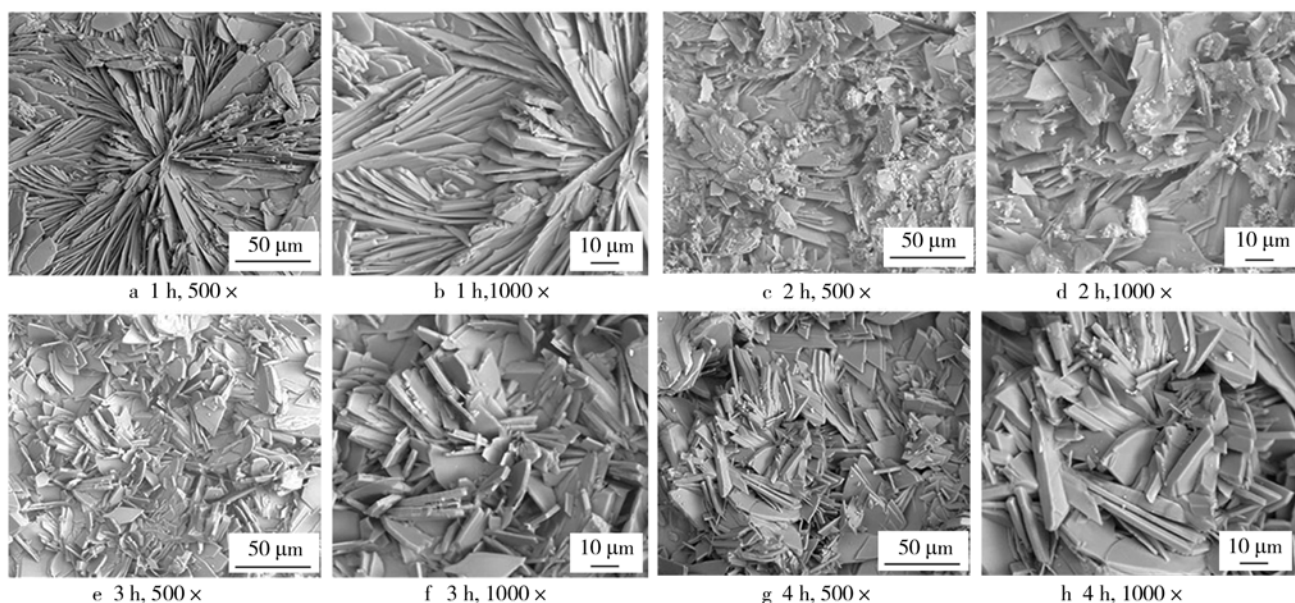


图 2 不同沉积时间的钙磷涂层微观形貌
Fig.2 Microstructure of calcium phosphorus coatings with different deposition time

得电流密度减小，涂层表面重新组合排列。当沉积时间增至 3 h 时，涂层表面重新组合完成，涂层形貌呈小块片层状排列，颗粒尺寸变得更细小均匀，涂层也达到一定的厚度。当沉积 4 h 时，涂层在后期沉积电流密度已经变得很小，涂层的最表面又出现了不规则排列的片状涂层，并且涂层的颗粒尺寸随着时间的延长而变大。基于涂层表面颗粒应该细小均匀，涂层应有一定的厚度，因此从形貌分析得知，沉积时间为 3 h 的涂层相对最好。

2.1.3 涂层的表面成分

表 1 列出了沉积时间为 1、2、3、4 h 时所得涂层

的化学成分组成，图 3 为对应的能谱分析显示图。镁合金表面的沉积涂层由钙磷盐构成，N 元素主要来自于沉积液中的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 。涂层中镁含量的降低表明钙磷涂层厚度的增加，由表 1 可知，当沉积时间为 3 h 时，镁含量达到最低，同时 Ca/P 比相对最大，为 1.324，表明此时的溶液反应最完全，涂层覆盖镁基体的面积最大，组织相对最完整^[18]。还可以发现，当沉积时间为 4 h 时，镁元素的含量反而有所上升，同时 Ca/P 比下降，说明在沉积过程中，涂层的质量并不是随着时间的延长而呈线性增长趋势。

表 1 不同沉积时间的钙磷涂层成分组成（质量分数）
Tab.1 Composition of calcium and phosphorus coatings with different deposition time

t/h	Mg/%	Ca /%	O/%	P/%	N/%	Ca/P
1	0.58	23.10	50.38	20.71	5.24	1.115
2	0.74	24.93	49.25	20.04	5.04	1.244
3	0.57	24.95	50.43	18.85	5.20	1.324
4	0.59	24.97	51.59	19.52	3.33	1.279

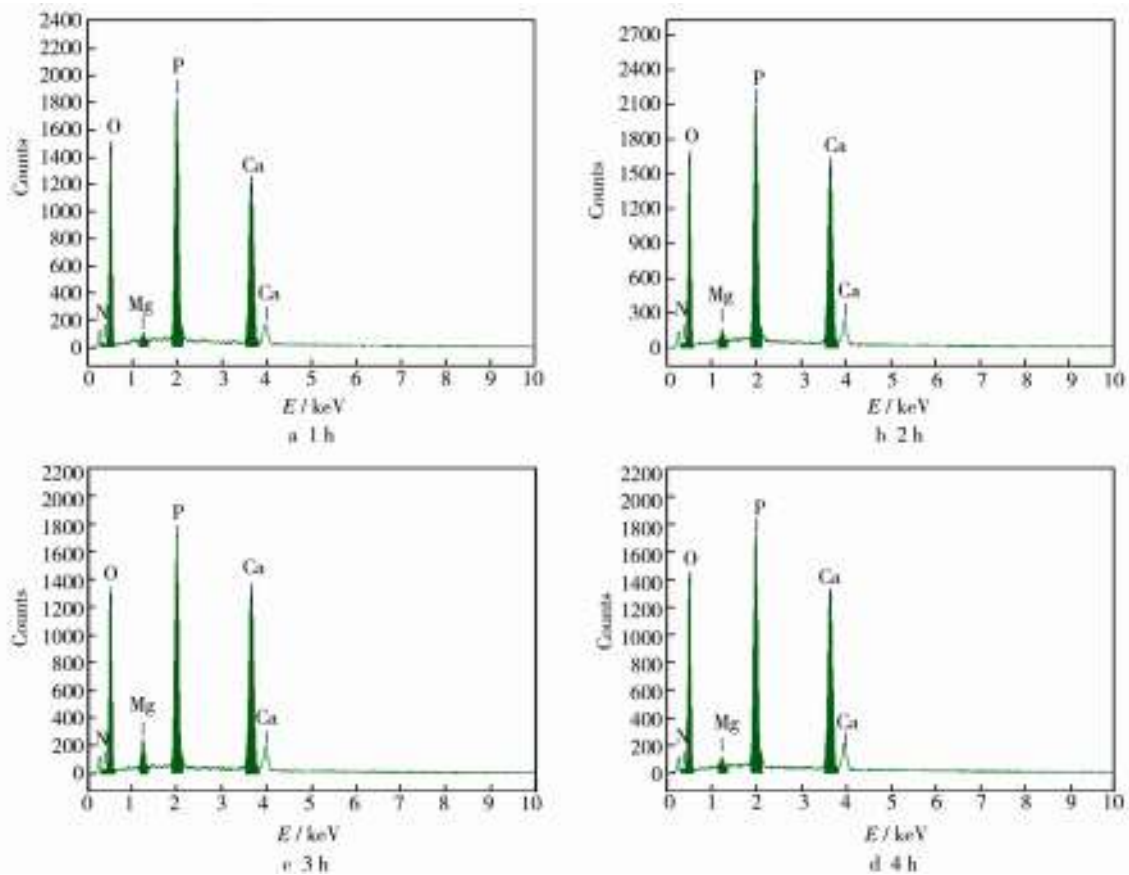


图 3 不同沉积时间的钙磷涂层成分图
Fig.3 Composition diagram of calcium and phosphorus coatings with different deposition time

2.2 涂层的物相结构

图 4 为不同沉积时间下所得的钙磷涂层的 XRD 谱图。XRD 图谱表明：电沉积不同时间得到的涂层沉积物均为二水合磷酸氢钙（DCPD）。由图 4 可以看出，随着时间的增加，涂层沉积物的衍射峰强度也在增加，说明涂层晶体的结晶度越来越好。

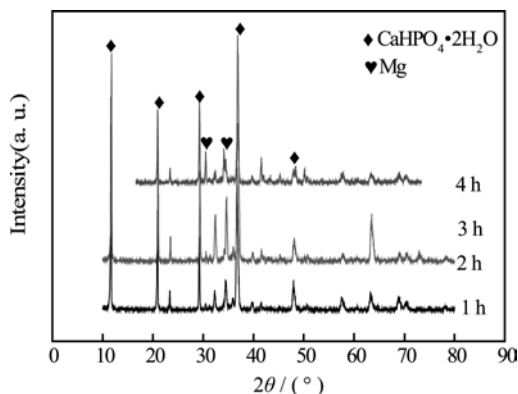


图 4 不同沉积时间的涂层物相

Fig.4 Phase composition of the coatings with different deposition time

2.3 涂层的电化学测试

图 5 为不同沉积时间下的涂层在 Hank's 溶液中的极化曲线，表 2 列出了相应的拟合数据。根据表 2 知道镁基体的腐蚀电位为 -1.53 V，腐蚀电流密度为 5.96×10^{-6} A/cm²，再从拟合结果可知，当钙磷涂层沉积 1 h 时，涂层的腐蚀电位为 -1.43 V，说明涂层已经对镁基体有了一定的防护性。从图 5 看出：不同沉积时间的阳极极化曲线基本相同，是因为阳极代表镁的溶解；阴极塔菲尔斜率不同，是由于阴极反映的是水在基体与溶液界面的反应^[19]。可

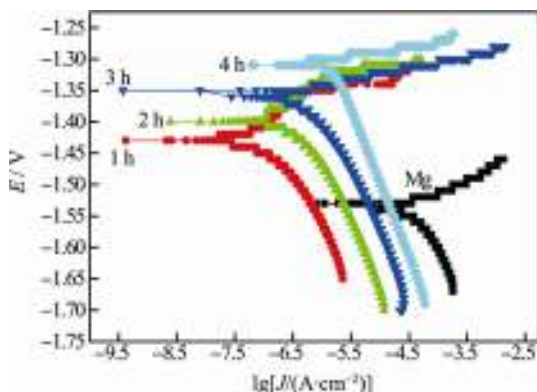


图 5 不同沉积时间下的涂层在 Hank's 溶液中的极化曲线
Fig.5 Polarization curves of the coating in Hank's solution at different time of deposition

表 2 极化曲线拟合数据
Tab.2 Fitting data of polarization curves

Time/h	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
0	-1.53	5.96×10^{-5}
1	-1.43	5.31×10^{-7}
2	-1.39	1.52×10^{-7}
3	-1.35	3.58×10^{-8}
4	-1.31	9.32×10^{-6}

以看出，随着沉积时间的增加，腐蚀电位也在增加，但腐蚀电流在 3 h 时达到最低。腐蚀电位的增加可能与 Ca、O 元素含量的增加有关，而腐蚀电流在 3 h 时达到最低是因为此时涂层的形貌尺寸最均匀、细小，而且从 Mg 元素含量最低可知涂层此时覆盖镁基体的表面面积最大，同时也说明涂层对镁基体产生保护性。腐蚀电位反映腐蚀倾向，腐蚀电流反映腐蚀速率，综合考虑，本实验沉积时间 3 h 时的防护性能最好。

2.4 涂层在人体模拟液浸泡后的极化曲线与形貌

2.4.1 涂层在人体模拟液中浸泡后的极化曲线

图 6 为不同沉积时间的试样在 Hank's 溶液中浸泡 12 h 后的极化曲线。从图 6 可直观地看出浸泡 12 h 后不同沉积时间试样的腐蚀电流均有所增大，腐蚀电压均有所下降，这说明试样表面的涂层已经受到破坏；但相对来说，沉积时间为 3 h 试样的涂层受到破坏的程度最小。

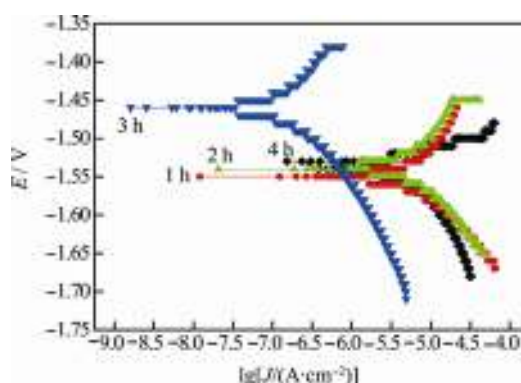


图 6 不同沉积时间在 Hank's 溶液浸泡 12 h 后的极化曲线
Fig.6 Polarization curves of coatings with different deposition time after 12 h immersion in Hank's solution

2.4.2 涂层的腐蚀微观形貌

图 7 为沉积时间为 3 h 的试样在 Hank's 溶液中浸泡 12 h 后的微观形貌图。比较图 2e，由图 7 可以看出当试样在人体模拟体液中经过长时间的浸泡，涂层表面开始受到破坏，从图 7b 明显地看到

试样表面的涂层开始脱落。

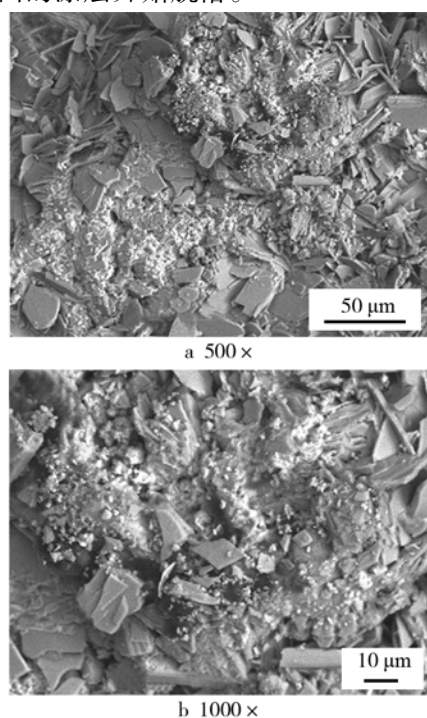


图 7 沉积时间为 3 h 的在 Hank's 溶液浸泡 12 h 后的形貌
Fig.7 Microstructure of coating with 3 h deposition time after
12 h immersion in Hank's solution

3 讨论

利用电沉积法在镁合金表面制备的涂层可以提高镁合金基体的耐蚀性。沉积时间不同,涂层的表面形貌结构和元素成分含量发生了变化,因此,不同沉积时间所制备的涂层的耐蚀性能也不同。

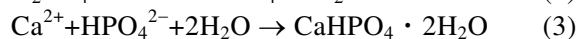
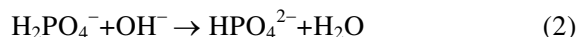
沉积 1 h 的涂层呈片层状排列,颗粒尺寸比较大, Ca/P 成分比为 1.115,涂层较薄,因此在浸泡实验中涂层抵抗外界离子(Cl^-)进入的能力比较弱,试样的自腐蚀电位会急剧下降,腐蚀电流明显上升,涂层对镁基体的防蚀性有限。沉积 2 h 的涂层厚度增加, Ca/P 成分比也增大至 1.244,因此相对于沉积 1 h 时的试样,自腐蚀电位明显提高,腐蚀电流密度比沉积 1 h 时高的原因是沉积电流不均匀使得表面存在微孔。当沉积时间增至 3 h 时,涂层达到一定厚度,表面形貌结构也更加致密、均匀,因此涂层的稳定性高,其在人体模拟液中浸泡 12 h 后自腐蚀电位和腐蚀电流密度的变化也最为缓慢,涂层对镁基体的耐蚀性达到了一定的保护。沉积 4 h 时,当涂层继续生长时,沉积电流已变得很小,涂层在沉积过程中会部分溶解,晶体的结晶度也变差,涂层表面孔隙增多,涂层的腐蚀电流密度反而

升高。综上分析认为,沉积时间会影响到镁基体的耐蚀性,结晶度越好,涂层的稳定性越好;涂层的厚度和致密性影响其腐蚀电流密度,因此本文中当沉积时间为 3 h 时,涂层的耐蚀性最好。

水在镁合金阴极表面发生还原反应^[20-22]:



钙磷盐的结晶析出反应:



基体表面的膜沉积是晶体成核和成长同时并存的过程。从方程式可以看出,膜的沉积会因为 OH^- 和 H_2 在工作电极端的产生而引起界面 pH 值的增加,但在阳极端 OH^- 会结合 H_2PO_4^- 生成 HPO_4^{2-} ,使 pH 值又会降低,从而使 OH^- 的变化不足以使 pH 值增加至 7 或更高^[21]。本实验将 pH 定为 4.5 正是因为 DCPD 在酸性环境下相对其他 Ca-P 相更易于沉积,因此 OH^- 的变化直接影响 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的析出与沉积。沉积初期,基体表面形核点少且 OH^- 供应充足, Ca^{2+} 和 HPO_4^{2-} 会迅速沉积在基体表面,一旦形核会快速长大,沉积 1 h 后涂层表面呈花簇状排列,颗粒尺寸较大。时间延长,基体表面形核点增多,表现为形核速率快,溶液中的 Ca^{2+} 和 H_2PO_4^- 快速沉积在镁合金表面。根据有关文献,晶体的结晶度影响其溶解性,结晶度差的晶体易发生溶解^[20],因此在沉积 2 h 时涂层表面可观察到白色絮状物。晶体的溶解使电沉积过程继续进行,涂层在溶解和重结晶的动态变化中发生晶格调整, OH^- 的生成和反应也处于动态平衡中,涂层表现为成核率降低晶核长大的过程, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 靠不断消耗 Ca^{2+} 和 HPO_4^{2-} 长大^[5],由图 2f 可知沉积 3 h 后晶核增多,并且大小均匀。在沉积后期,镁合金表面被涂层覆盖,水的电解过程受阻,使 OH^- 供给不足,从而影响钙磷涂层的沉积,因此沉积 4 h 后电场作用减弱,使晶体排列不规则。

4 结论

1) 沉积时间不同,涂层表面形貌变化明显,沉积时间 1 h 时,涂层基本覆盖镁基体,颗粒尺寸比较大,沉积时间达到 3 h 时,涂层表面形貌颗粒尺寸相对最小、最均匀,呈片层状排列分布,而沉积时间为 2 h 和 4 h 时,涂层表面无序排列;由能谱(EDS)可知,当沉积时间为 3 h 时,镁含量最少(质量分数为 0.57%), Ca/P 比相对最大,为 1.324,

说明钙磷涂层覆盖镁基体的表面最为完全,并且涂层达到一定的厚度。

2) 随着沉积时间的增加,涂层的腐蚀电位增大,说明沉积时间越长,涂层的腐蚀倾向越小,但腐蚀电流密度在沉积 3 h 时达到最小。腐蚀电流密度反映涂层的腐蚀速率,由于沉积 4 h 的腐蚀电压比 3 h 的腐蚀电压只高出 40 mV,而腐蚀电流却比 3 h 的高出近 2 个数量级,综合考虑,沉积 3 h 时涂层的耐蚀性最好。

3) 本文电沉积法制备的涂层物相均为 DCPD(二水合磷酸氢钙),随着时间的增加,涂层晶体的结晶度越来越好。

参考文献

- [1] CHENG Zhong-ji, LIAN Jian-she, HUI Yan-xian, et al. Biocompatible DCPD Coating Formed on AZ91D Magnesium Alloy by Chemical Deposition and Its Corrosion Behaviors in SBF[J]. Journal of Bionic Engineering, 2014(11):610—619.
- [2] SONG G, SONG S. A Possible Biodegradable Magnesium Implant Material[J]. Adv Eng Mater., 2007(9):298—302.
- [3] WITTE F. The History of Biodegradable Magnesium Implants: A Review[J]. Acta Biomater, 2010(6):1680—1692.
- [4] WITTE F, FISCHER J, NELLESEN J, et al. In Vitro and in Vivo Corrosion Measurements of Magnesium Alloys[J]. Biomaterials, 2006(27):1013—1018.
- [5] LIU Guang-yi, TANG Sha-wei, WANG Chuan, et al. Formation Characteristic of Ca-P Coatings on Magnesium Alloy Surface[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2013(23): 2294—2299.
- [6] 薛茜, 陈鹏, 董斌, 等. 镁合金表面 Ca-P 生物活性涂层的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2014(33): 81—88.
- [7] XUE Qian, CHEN Peng, DONG Bin, et al. Research Progress of Ca-P Bioactive Coatings on the Surface of Magnesium Alloy[J]. Electroplating & Finishing, 2014(33):81—88.
- [8] FULMER M T, ISON I C, HANKERMAYER C R, et al. Measurements of the Solubilities and Dissolution Rates of Several Hydroxyapatites[J]. Biomaterials, 2002, 23:751—755.
- [9] GU Yan-hong, BANDOPADHYAY S, CHEN Cheng-fu. Effect of Oxidation Time on the Corrosion Behavior of Micro-arc Oxidation Produced AZ31 Magnesium Alloys in Simulated Body Fluid[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012(543):109—117.
- [10] GU Yan-hong, BANDOPADHYAY S, CHEN Cheng-fu, et al. Long-term Corrosion Inhibition Mechanism of Microarc Oxidation Coated AZ31Mg Alloys for Biomedical Applications[J]. Materials and Design, 2013(46):66—75.
- [11] 孙彩玲, 杨森, 王明润, 等. 化学仿生法制备生物或性涂层的研究现状[J]. 材料导报, 2009(23):51—55.
- [12] SUN Cai-ling, YANG Sen, WANG Ming-run, et al. Research State of Preparation Bioactive Coatings by Biomimetic Method[J]. Materials Review, 2009(23):51—55.
- [13] 付涛, 综述, 徐可为, 等. 仿生法沉积磷灰石层的研究进展[J]. 生物医学工程学杂志, 2001(18):116—118.
- [14] FU Tao, ZONG Shu, XU Ke-wei, et al. Progress in the Study of Biomimetic Progress for Depositing Apatite Coatings[J]. J Biomed Eng, 2001(18):116—118.
- [15] LIU Guang-yi, TANG Sha-wei, WANG Chuan, et al. Formation Characteristic of Ca-P Coatings on Magnesium Alloy Surface[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2013(23):2294—2299.
- [16] FALAHIEH S K A, SANDOR N, TAN M J. Hydrothermally Deposited Protective and Bioactive Coating for Magnesium Alloys for Implant Application[J]. Surface & Coatings Technology, 2014(258):931—937.
- [17] SONG Yang, ZHANG Shao-xiang, LI Jian-an, et al. Electrodeposition of Ca-P Coatings on Biodegradable Mg Alloy: In Vitro Biomineralization Behavior[J]. Acta Biomaterialia, 2010(6):1736—1742.
- [18] LIU Yan, YIN Xiao-ming, ZHANG Ji-jia, et al. A Electro-deposition Process for Fabrication of Biomimetic Super-hydrophobic Surface and its Corrosion Resistance on Magnesium Alloy[J]. Electrochimica Acta, 2014(125): 395—403.
- [19] SHIRKHAZADEH M. Calcium Phosphate Coatings Prepared by Electrocrystallization from Aqueous Electrolytes[J]. Mater Sci Mater Med, 1995(6):90—93.
- [20] SONG Yang, ZHANG Shao-xiang, LI Jian-nan, et al. Electrodeposition of Ca-P Coatings on Biodegradable Mg Alloy: In Vitro Biomineralization Behavior[J]. Acta Biomaterialia, 2010(6):1736—1742.
- [21] 曾荣昌, 孔令鸿, 许苏, 等. 医用 Mg-Li-Ca 合金表面 Ca-P 涂层腐蚀研究[J]. 重庆理工大学学报, 2010(10): 34—39.
- [22] ZENG Rong-chang, KONG Ling-hong, XU Su, et al. Study on Corrosion of a Medical Mg-Li-Ca Alloy with Calcium Phosphate Coating[J]. Journal of Chongqing University of Technology, 2010(10):34—39.
- [23] SAREMI M, MOHAJERNIA S H, HEJAZI S. Controlling the Degradation Rate of AZ31 Magnesium Alloy and Purity of Nano-hydroxyapatite Coating by Pulse Electrodeposition[J]. Materials Letters, 2014(129):111—113.
- [24] 张春艳, 高家城, 曾荣昌, 等. 电化学沉积法制备镁基 Ca-P 生物陶瓷涂层的研究[J]. 功能材料, 2010(41): 952—958.
- [25] ZHANG Chun-yan, GAO Jia-cheng, ZENG Rong-chang, et al. Study on Preparation of Ca-P Coatings by Electrodeposition[J]. Functional Materials, 2010(41):952—958.
- [26] ACHARIYA R, YOSHIHARU M. Electrochemical Depositions of Calcium Phosphate Film on Commercial Pure Titanium and Ti-6Al-4V in Two Types of Electrolyte at Room Temperature[J]. Materials Science and Engineering C, 2009(29): 275—283.
- [27] ABDEL-AAL E A, DIETRICH D, STEINHAEUSER S, et al. Electrocrystallization of Nanocrystallite Calcium Phosphate Coatings on Titanium Substrate at Different Current Densities[J]. Surface & Coatings Technology, 2008(202):5895—5900.