

水热溶液 pH 值对 AZ91D 镁合金表面 珍珠质涂层性能的影响

俞丹, 何美凤, 王浩, 王帅, 范宝中, 苑承功

(上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093)

摘要: **目的** 研究水热溶液 pH 值对 AZ91D 合金基体上珍珠质涂层的成分、形貌、抗腐蚀能力以及细胞相容性的影响。**方法** 使用不同 pH 条件下 (5.8、7、8.8、11.8) 的水热反应溶液, 在 AZ91D 基体上水热合成珍珠质涂层。利用 XRD、XPS 和 SEM 分析涂层的化学成分以及微观形貌。用电化学测量系统评估材料在模拟体液 (Simulated Body Fluid, SBF) 中的开路电位和极化曲线。通过细胞计数试剂盒 (CCK-8 法) 和拍摄细胞荧光照片, 来检测珍珠质涂层的细胞相容性。**结果** 珍珠质涂层的成分和形貌会随着水热反应溶液 pH 值的不同而发生明显的变化。电化学腐蚀试验证实, 与空白对照试样相比, 沉积有珍珠质涂层的样品的 OCP 值较高, 其 J_{corr} 值也减少了近 10 倍, E_{corr} 值向正电位方向移动。此外, 弱碱性条件下所沉积涂层的耐蚀性最优, 其 E_{corr} (vs.SCE) 值提高了 0.16 V, J_{corr} 值降低了 $8.16 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。细胞相容性测试结果表明, 珍珠质涂层不具有毒性, 珍珠粉原材料为涂层提供的大量骨生长因子, 能够促进成骨细胞的增殖。**结论** 采用水热反应法, 成功地在 AZ91D 合金基体上制得珍珠质涂层, 该涂层可以有效地改善镁合金在人体中的耐蚀性和生物相容性。

关键词: 镁合金; 水热法; 珍珠质涂层; 开路电位; 极化曲线; 细胞相容性

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)12-0094-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.12.010

Influence of Hydrothermal Solution pH Value on Properties of Pearl Coating on AZ91D Mg Alloy

YU Dan, HE Mei-feng, WANG Hao, WANG Shuai, FAN Bao-zhong, YUAN Cheng-gong

(School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

ABSTRACT: The work aims to study the influence of hydrothermal solution pH value on the composition, morphology, corrosion resistance and cell compatibility of the pearl coating on the AZ91D alloy substrate. The pearl coatings were hydrothermally synthesized on the AZ91D substrate by hydrothermal reaction solutions at different pH values (5.8, 7, 8.8, 11.8). The chemical composition and micromorphology of the pearl coatings were analyzed by XRD, XPS and SEM. The open circuit potential and polarization curves of the materials in simulated body fluid (SBF) were evaluated by an electrochemical

收稿日期: 2019-02-16; 修订日期: 2019-05-16

Received: 2019-02-16; Revised: 2019-05-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51771120, 51304136); 上海市科技支撑项目 (16060502400)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51771120 and 51304136), Shanghai Key Technology Support Program (16060502400)

作者简介: 俞丹 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向: 镁合金表面防护。

Biography: YU Dan (1995—), Female, Master, Research focus: Surface corrosion on magnesium.

通讯作者: 何美凤 (1978—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向: 镁合金表面防护。邮箱: hmf752@163.com

Corresponding author: HE Mei-feng (1978—), Female, Doctor, Assistant professor, Research focus: surface corrosion on magnesium. E-mail: hmf752@163.com

measurement system. The cell compatibility of the coatings was examined by cell counting kit-8 (CCK-8 method) and cell fluorescence photographs. With the change of the hydrothermal reaction solution pH value, the composition and morphology of the pearl coatings varied significantly. The electrochemical corrosion test confirmed that the samples deposited with the pearl coating had higher OCP values, the J_{corr} values were reduced by nearly 10 times, and the E_{corr} values shifted in the positive potential direction compared with the blank control sample. In addition, the coatings deposited under the weak alkaline conditions had the best corrosion resistance, the E_{corr} (vs.SCE) value was increased by 0.16 V, and the J_{corr} value was reduced by $8.16 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Cytocompatibility test results showed that the pearl coatings were non-toxic, and the large amounts of bone growth factors provided by the pearl powder raw material could promote the proliferation of osteoblasts. The pearl coating is successfully prepared on the AZ91D alloy substrate by hydrothermal reaction method and can effectively improve the corrosion resistance and biocompatibility of the magnesium alloy in the human body.

KEY WORDS: magnesium alloy; hydrothermal method; pearl coating; open circuit potential; polarization curve; cytocompatibility

Mg 因其优异的力学性能、生物相容性和可降解性, 在医学领域备受关注^[1-2]。与传统的金属医用材料相比, Mg 的密度与弹性模量更接近于天然人骨, 能够有效地消除应力屏蔽效应^[3]。此外, Mg 元素作为稳定 DNA 和 RNA 结构酶的辅助因子, 参与人体内的新陈代谢。因此 Mg 合金的植入, 不会引起过敏反应、慢性炎症等副作用^[4]。更重要的是, Mg 合金在生理环境下可生物降解, 最终被组织吸收, 可避免在组织愈合之后进行二次手术^[5]。然而, 由于 Mg 是一种高活性金属, 在人体内具有较高的腐蚀速率, 尤其在含有大量侵蚀性 Cl⁻ 的生理环境中, 镁合金快速降解会释放大量的氢气, 导致局部 pH 值升高, 严重降低了体内植入的成功率^[6]。因此, 研究出一种有效的方法来延缓 Mg 合金的腐蚀过程, 以满足临床应用的要求已迫在眉睫。

表面改性技术不仅可以抑制 Mg 基材料的快速腐蚀, 而且可以有效提高材料的生物相容性。迄今为止, 国内外已将多种表面改性技术应用于 Mg 合金, 例如溶胶-凝胶法^[7]、电沉积^[8]、微弧氧化^[9]、水热法^[10]等。其中, 水热法制备工艺简单, 是最经济有效的金属表面改性技术之一。然而, 由于 Mg 在高温下的水溶液中易发生严重腐蚀, 释放出的 Mg^{2+} 可能导致 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面层的形成, 从而影响保护层的纯度, 因此在 Mg 基体上水热合成耐蚀性膜层的报道甚少。一个位于日本的研究小组使用 Ca-EDTA 和 KH_2PO_4 水热处理溶液, 在纯 Mg 和 AZ31 基体上制得均匀、高结晶度的 HAP 保护层, 并对不同参数条件下, 涂层的成分、微观结构、耐腐蚀性能、结合力以及生长机理等做了系统分析, 为后人的研究提供了重要参考^[11-16]。珍珠粉与 HAP 类似, 其主要成分是 CaCO_3 , 并含有多种生物活性物质。何美凤等^[17]采用 SPS 烧结技术制备出镁合金/珍珠粉复合材料, 结果表明珍珠粉与模拟体液反应能够生成钙磷产物, 在一定程度上阻断镁合金和外界的接触, 并且珍珠粉的加入有利于成骨细胞的增殖。

为了同时改善 Mg 基材的耐腐蚀能力和细胞相容性, 本文创造性地以珍珠粉为原材料, 在 AZ91D 基体上水热沉积珍珠质涂层。利用 SEM 对涂层进行形貌表征, XRD、XPS 确定珍珠质涂层的组成成分, 在 SBF 中进行电化学腐蚀实验以研究涂层的耐腐蚀性能, 通过成骨细胞实验进行珍珠质涂层的细胞相容性检测, 最终确定采用珍珠质涂层提高镁合金医用价值的可行性。

1 实验

1.1 试样制备

将 AZ91D 棒材制成 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的试块, 表面依此经 800#、1200#、1500# 砂纸磨光。用无水乙醇超声清洗后, 将样品置于 $8\% \text{HNO}_3 + 1\% \text{H}_2\text{SO}_4$ (体积分数) 混合溶液中进行化学抛光。接着, 将表面活化处理后的样品再次超声清洗, 分别称取 0.5 mol/L Na_2EDTA 、珍珠粉, 加入 35 mL 超纯水, 磁力搅拌至悬浊液, 通过 NaOH 溶液调节 pH 值为 5.8、7、8.8、11.8。将试样与水热反应溶液一同放入 50 mL 反应釜中, 加热至 363 K , 保温时间为 6 h , 水热反应结束后炉冷至室温。

1.2 涂层表征

采用 D8 ADVANCE XRD 分析珍珠质涂层的物相结构, 在 40 kV 、 300 mA 测试参数下铜激发, 扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $3 (^\circ)/\text{min}$ 。使用 JSM-5600LV SEM 表征涂层电化学腐蚀前后的形貌。采用 X 光源为 $\text{Al-K} \alpha$ 辐射的 ThermoFisher-250XI XPS 进行涂层化学状态的分析。

1.3 电化学测试

采用 GAMRY 电化学测量系统评估材料在 SBF 中的耐腐蚀能力, SBF (1 L) 的成分如表 1 所示。以 $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ 铂片为对电极, SCE 为参比电极, 水

热处理前后的 AZ91D 合金为工作电极。三种电极成三角形分布,在电解池底部不能有接触,尽量保持平行,其中铂电极的表面和工作电极的表面相对。开路电位的测试时间为 1200 s,直到电位稳定。随后以 5 mV/s 扫描速率测量极化曲线。

表 1 模拟体液的成分

Tab.1 Composition of simulated body fluid g

NaCl	KCl	CaCl ₂	NaHCO ₃	MgCl ₂	NaH ₂ PO ₄	Glucose
18.00	0.20	0.20	1.00	0.10	0.05	1.00

1.4 细胞相容性测试

采用含有 10%胎牛血清(Fetal Bovine Serum, FBS)的 D-MEM/F-12 培养基,对人 SV40 转染成骨细胞进行传代,并使用 CCK-8 法评估材料对细胞生长的影响。简单来说,先将成骨细胞接种到 96 孔板(每孔 100 μ L)中,每孔细胞数为 1×10^5 个;在 5%CO₂、37 $^{\circ}$ C 大气压条件下,用含有 10%FBS 的 D-MEM/F-12 培养基孵育 1 d;而后用含有各个材料的培养液替换上述营养液,用 100 μ L 不含材料的培养液作为阴性对照;培养箱孵育 24、48、72 h 后,用含有 10%CCK-8 的 D-MEM/F-12 培养基孵育 2 h,最后采用酶标仪测试每个孔在 450 nm 波长下的 OD 值,其中 OD 值的大小与细胞活性成正比。将阴性对照组的细胞活性设为 1,从而可以获得其他各组的细胞活性差异($n=5$),具体计算公式如下^[18]:

$$\text{cell viability}\% = \frac{\text{OD}(\text{Sample}) - \text{OD}(\text{Positive})}{\text{OD}(\text{Negative}) - \text{OD}(\text{Positive})} \times 100\% \quad (1)$$

为了进一步评估涂层材料的细胞相容性,将密度为 1×10^6 的成骨细胞接种在 CLSM 专用培养皿中,培养至次日,分别添加 1 mL 含有 100 μ g/mL 材料的培养液,放于含有 5%CO₂、37 $^{\circ}$ C 的培养箱中。经过长达 24、48、72 h 的培养后,除去培养液,用磷酸缓冲盐溶液(Phosphate Buffered Saline, PBS)洗涤细胞 3 次,并将细胞与染料钙黄绿素 AM+PI 一起培养 15 min。最后,用 PBS 冲洗细胞 3 次,添加 100 μ L PBS 用于后续观察。采用共聚焦激光扫描显微镜(CLSM)拍摄荧光图像,该扫描显微镜可分别根据绿色荧光和红色荧光显示出活细胞和死细胞。

2 结果与讨论

2.1 涂层成分和形貌分析

图 1 为 AZ91D 原始样品和不同 pH 值条件下沉积珍珠质涂层的样品的 XRD 图谱。试样在 32.2 $^{\circ}$ 、36.9 $^{\circ}$ 、57.8 $^{\circ}$ 、67.5 $^{\circ}$ 和 70.7 $^{\circ}$ 处出现的衍射峰,分别对应密排六方(hcp) α -Mg 的(100)、(101)、(110)、(112)和(201)晶面^[19]。对比可得,沉积珍珠质涂层样品的衍射峰强度远远低于 AZ91D 原始样品,并且 pH=8.8 条件下沉

积珍珠质涂层样品的衍射峰强度最低,这表明涂层已成功覆盖在合金表面。

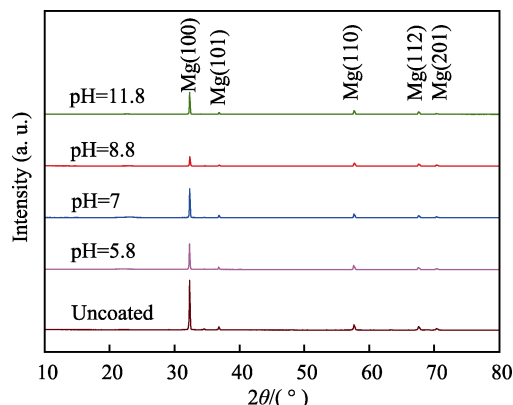


图 1 不同样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of different samples

图 2 为各试样的 XPS 总图谱。XPS 图谱显示,沉积有珍珠质涂层的样品表面存在 Mg、Al、Zn、Na、Ca、O、N 和 C 元素。Ca2p 峰的存在证实了珍珠质涂层已成功沉积在合金表面。结合能为~286 eV 处的 C1s 峰和结合能为~400 eV 处的 N1s 峰,分别表示珍珠质涂层中含有碳酸盐和氨基酸成分。Al2p 和 Ca2p 峰的高分辨 XPS 能谱如图 3 所示。从图 3a 可以看出,Al2p 光谱可分成结合能为~73 eV 处的 Al₂O₃和~70 eV 处的 Al。如图 3b 所示,Ca2p 光谱由 5 个峰组成,分别是~346 eV 处的 Ca2p^{3/2}、~349.5 eV 处的 Ca2p^{1/2}、~351 eV 处的 Ca 的化合物以及位于~353 eV 和~357 eV 处的 plasmon。其中,Ca 的化合物可解释为:当 Na₂EDTA 加入到含珍珠粉的水热反应溶液中,其促进珍珠粉释放出 Ca²⁺,并与其螯合,形成 Ca-EDTA,使得 Ca²⁺可以源源不断地聚集在镁合金基体表面,为珍珠质涂层提供了充足的钙源。不同 pH 值条件下所沉积的珍珠质涂层中,Al₂O₃和 Ca 的化合物的质量分数如表 2 所示。从表 2 可以看出,当水热溶液的 pH 值为 8.8 时,涂层中的 Al₂O₃和 Ca 的化合物含量最高,而其他 pH 值条件下沉积的珍珠质涂层中,上述两种物质较少,并且含量较为接近。

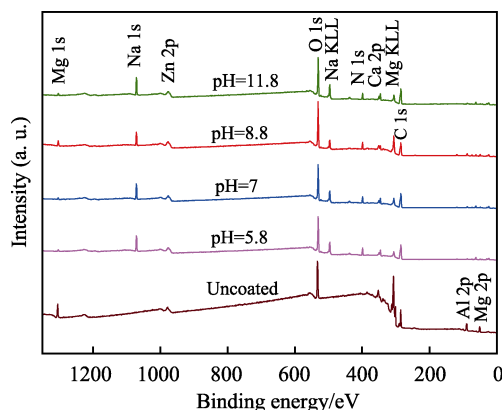


图 2 不同样品的 XPS 总谱图

Fig.2 XPS total spectrum of different samples

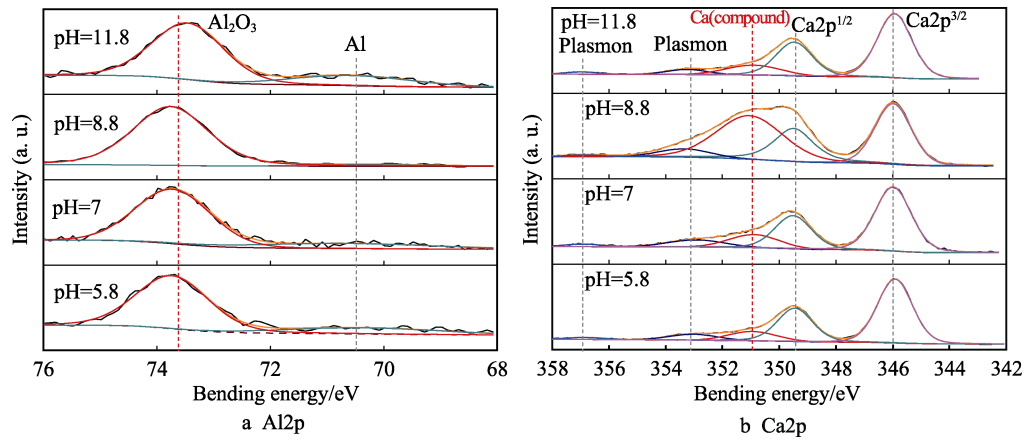


图 3 Al₂p 和 Ca₂p 的 XPS 高分辨光谱
Fig.3 XPS high resolution spectroscopy of Al₂p and Ca₂p

表 2 Al₂O₃ 和 Ca 的化合物的含量
Tab.2 Mass percent of Al₂O₃ and Ca compounds wt%

Composition	pH=5.8	pH=7	pH=8.8	pH=11.8
Al ₂ O ₃	2.25	3.06	7.55	1.81
Ca compound	0.51	0.65	1.47	0.62

图 4 和图 5 显示了随着水热反应溶液 pH 值的升

高，珍珠质涂层表面形貌的演变。显然，水热溶液 pH 值显著影响珍珠质涂层的形貌。图 4 为 500 倍下珍珠质涂层的微观形貌，当水热溶液呈弱酸性和中性时，涂层龟裂，呈现出“干河床”结构，分布有粗大的裂纹；当水热溶液呈弱碱性和强碱性时，涂层较为致密均匀，存在少量的细小裂纹。图 5 为 50 000 倍下珍珠质涂层的形貌，不难看出，随着水热溶液 pH 值的升高，其表面结构变化为：片层状→片层状+蜂

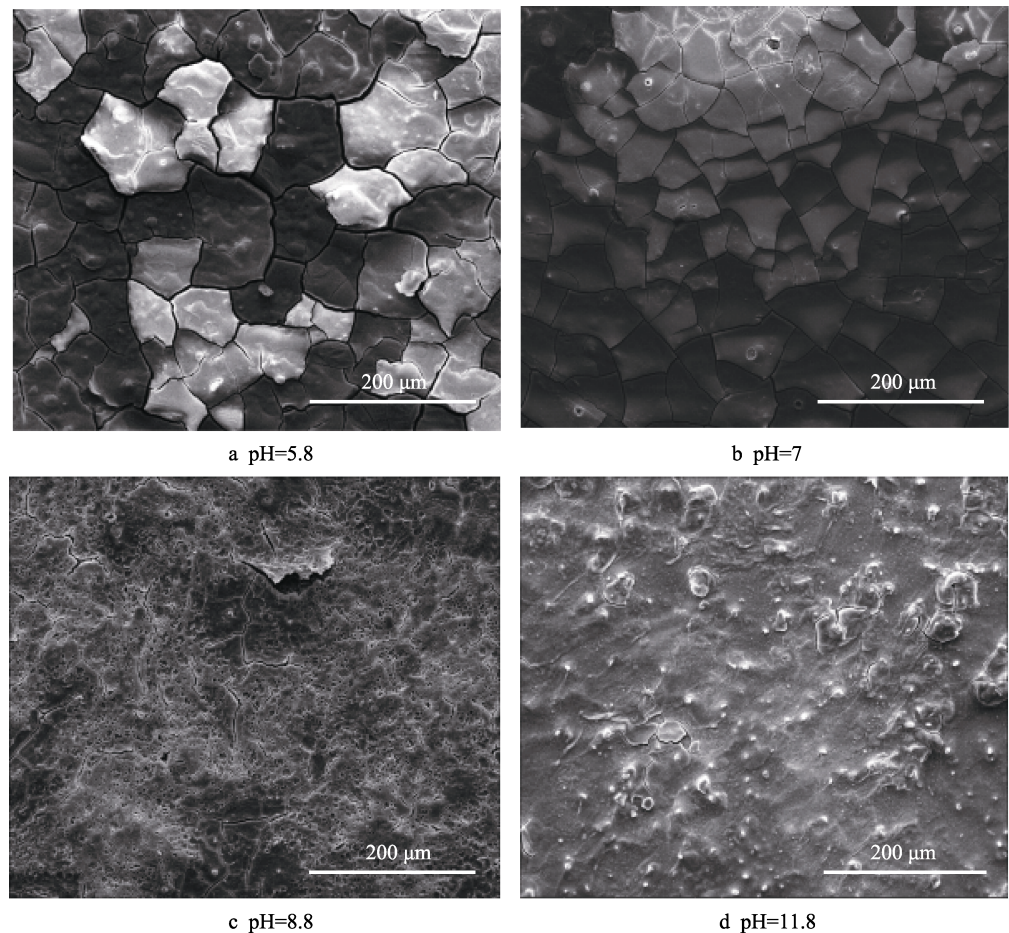


图 4 珍珠质涂层低倍镜下的表面形貌
Fig.4 Surface morphology of pearl coatings under low magnification

窝状→蜂窝状。众所周知, AZ91D 合金由富 Mg 的 α -相 (Mg 基体) 和富 Al 的 β -相 ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) 这两种相结构组成。 β 析出相沿晶界分布, 并且其腐蚀电位高于 α -相, 二者之间容易产生局部电池腐蚀。当水热溶液的 pH 值较低时, 基材表面吸附 H^+ 带正电, 少部分带正电的 Ca^{2+} 优先附着于具有较多活性位点的 α -相基体表面。晶界处的 β 析出相将珍珠质涂层阻隔, 造

成图 4a 和图 4b 所示的“干河床”结构。当溶液 pH 值较高时, 基材表面吸附 OH^- 带负电, 大量带正电的 Ca^{2+} 源源不断地附着于整个基材表面, 涂层逐渐趋于均匀分布。然而, 当水热溶液 pH 值过高时, 基材上的 α -相基体易首先发生溶解, 使得沉积于基材表面的 Ca^{2+} 含量减少, 最终形成如图 5d 所示的“蜂窝状”结构。

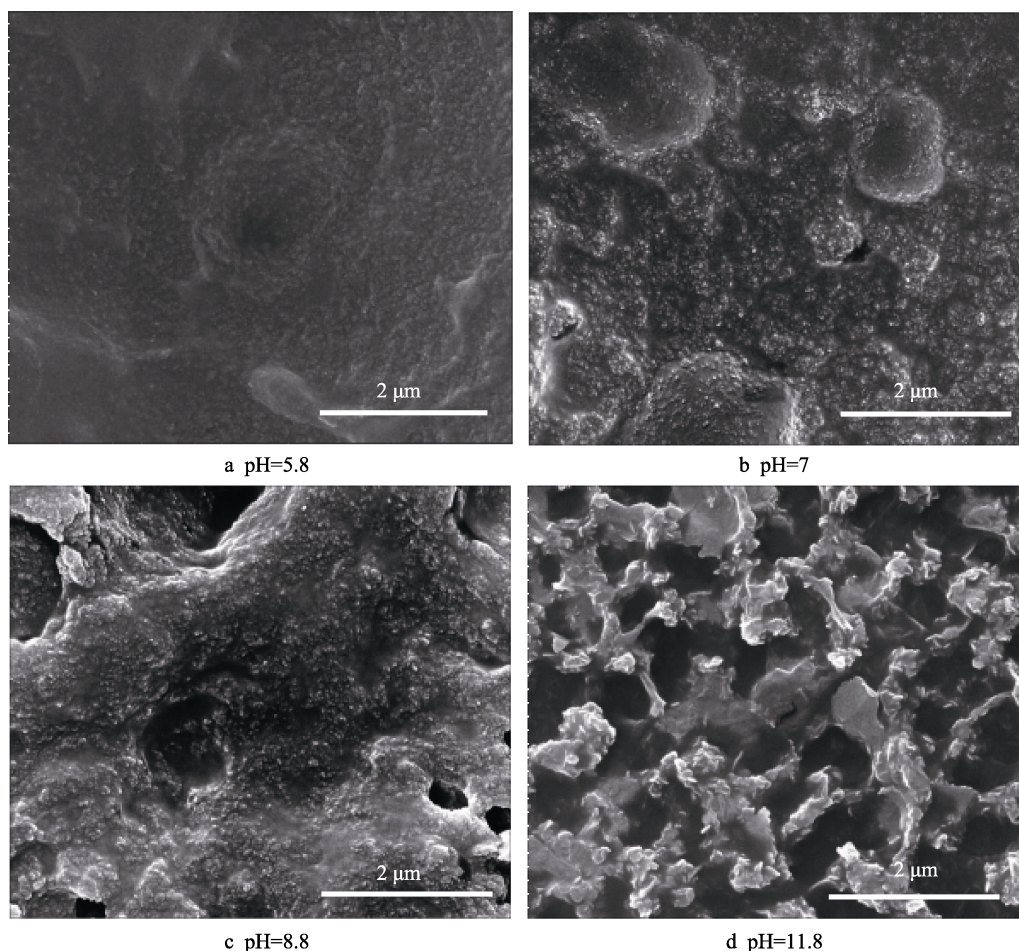


图 5 珍珠质涂层高倍镜下的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of pearl coatings under high magnification

2.2 电化学测试分析

图 6 为 1200 s 内不同样品在 SBF 中的开路电位记录, 未沉积珍珠质涂层的 AZ91D 试样作为空白对照试样。所有测试材料的 OCP 值起初都发生轻微波动, 最终达到稳定值。从图 6 可以看出, pH=8.8 条件下, 样品的 OCP 值最高, 其 OCP 值最终稳定在 -1525 mV (vs. SCE) 左右; pH=5.8 条件下样品的 OCP 值仅次于 pH=8.8 条件下的样品, 其 OCP 曲线有规律的波动, 最终电势电位平衡稳定在 -1530 mV (vs. SCE) 附近; pH=11.8 和 pH=7 条件下所沉积的样品的 OCP 值变化相对平稳, 最终稳定后的电势电位值也较为接近, 分别为 -1550 、 -1551 mV (vs. SCE)。此外, 具有珍珠质涂层的样品的 OCP 值, 均高于空

白对照试样的 OCP 值 (-1617 mV (vs. SCE))。

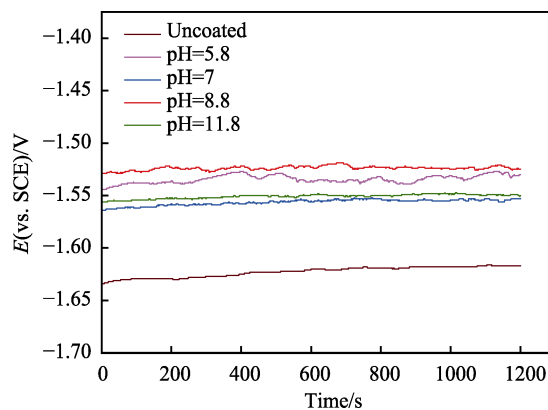


图 6 不同试样在 SBF 中的开路电位

Fig.6 Open circuit potential diagram of different samples in SBF

图 7a 是材料在 SBF 中浸泡了 1200 s 后的极化曲线，与开路电位图谱相比，极化曲线图谱所反映出来的 E_{corr} 值均向正电位方向偏移，这是由于材料测试面在极化曲线测试过程中发生了轻微的变化。不同 pH 值条件下沉积涂层的样品均能观察到钝化区域，并且在 pH=7 和 pH=11.8 条件下的试样发生了较为明显的钝化。由于镁合金在阳极溶解过程中表现出异常行为，根据 Tafel 外推法，此次仅利用阴极极化区来计算 J_{corr} 值，如图 7b 所示^[20]。表 3 总结了各试样在 SBF 中的 E_{corr} 值和 J_{corr} 值，不难看出沉积有珍珠质涂层的样品的 E_{corr} 值均不同程度地优于空白对照样， J_{corr} 值也均减少了近 10 倍。比较这 5 个样品可知，pH=8.8 条件下沉积珍珠质涂层的材料具有最小的 J_{corr} 值，表明该条件下沉积的涂层具有最好的保护性。根据上述涂层成分和形貌的分析结果，弱碱性条件下所沉积的涂层较为致密均匀，并且含有较多保护性的 Al_2O_3 和充足的 Ca^{2+} ， Ca^{2+} 与 SBF 反应会生成钙磷产物，有效隔绝镁合金和外界腐蚀介质的接触。相反，弱酸和中性条件下的涂层表面分布有粗大的裂纹，腐蚀介质容易通过裂纹渗透到合金基体表面，降低涂层的保护性。

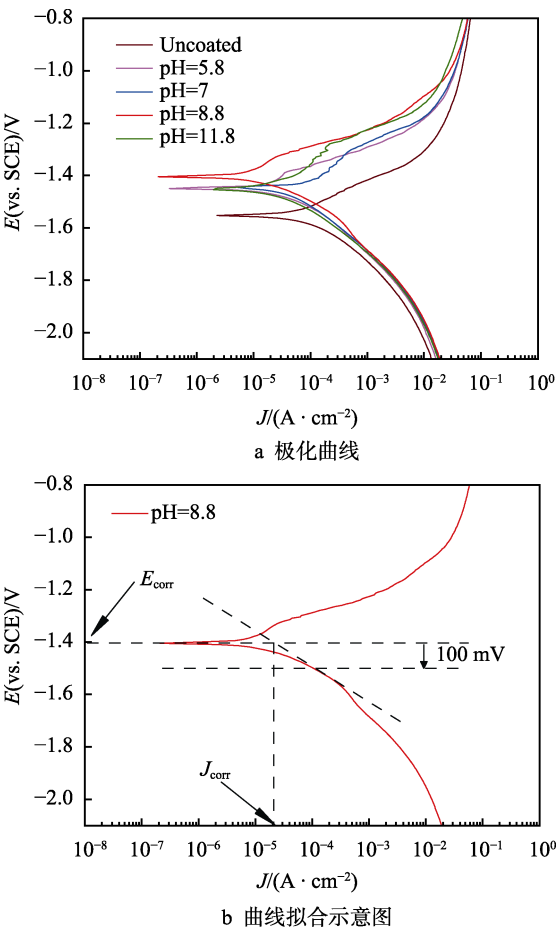


图 7 不同试样在 SBF 中的极化曲线
Fig.7 Polarization curves of different samples in SBF:
a) polarization curves; b) diagram of curve fitting

表 3 极化曲线拟合结果
Tab.3 Fitting results of polarization curves

Samples	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Uncoated	-1.56	10.4
pH=5.8	-1.45	3.91
pH=7	-1.45	4.10
pH=8.8	-1.40	2.24
pH=11.8	-1.45	3.02

图 8 显示了电化学测试后腐蚀样品的 SEM 形貌。比较图 8a 和图 8b，可以观察到未沉积珍珠质涂层的 AZ91D 合金腐蚀破坏严重，并产生了大量的腐蚀产物。相反，沉积有珍珠质涂层的合金表面未被完全击穿，呈现出“蜂窝状”形貌，并且其表面腐蚀产物较少，表明 AZ91D 基体上的珍珠质保护层阻隔了基体和侵蚀性离子的接触，减慢了侵蚀的进程。

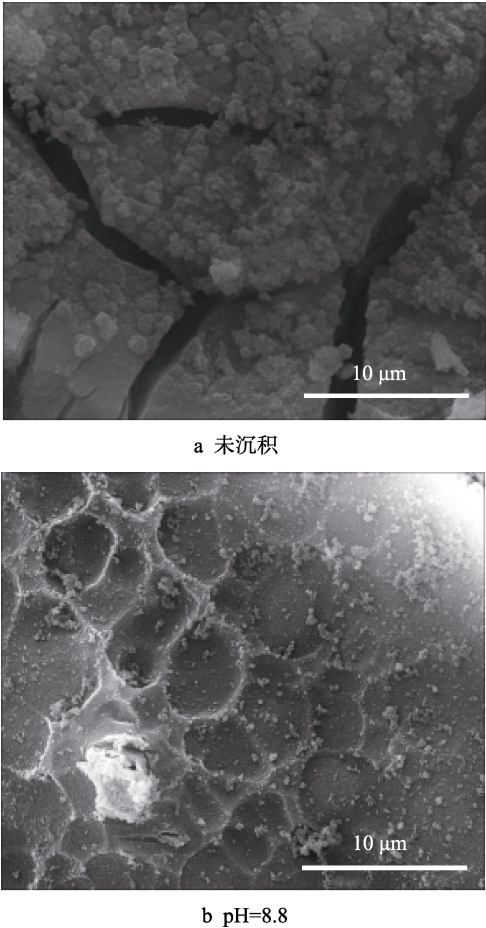


图 8 样品极化后的表面形貌
Fig.8 Surface morphology after polarization of
the samples(fig.a uncoated)

2.3 细胞相容性分析

图 9a 比较了质量浓度为 100 mg/mL、不同 pH 值条件下的材料对细胞活力的影响。可以看出，成骨细胞经过 1 d 的培养后，吸光度均较低。可能是由于成

骨细胞在新的生理环境中需要一段时间的适应过程,同时珍珠质中的活性成分还在分解阶段,未能及时提供给成骨细胞所需的营养成分。当培养时间长达 48 h 后,细胞活性出现明显的增长,并且均高于阴性对照组,说明珍珠质中的活性因子有利于成骨细胞的发育和增殖。孵育 72 h 后,细胞活性与前一天相比,略有降低,但仍然无毒。图 9b 显示了 pH 值为 8.8 的材料在不同浓度下细胞毒性的测试结果,可知细胞与材料共培养 24 h 后,细胞活力与对照组无明显差别,这证实了材料无毒,具有细胞相容性。共培养 48 h 和 72 h 后,细胞活性均明显高于第一天,并且大体呈现递增趋势,这进一步证实了珍珠质的降解产物对细胞生长具有促进作用。

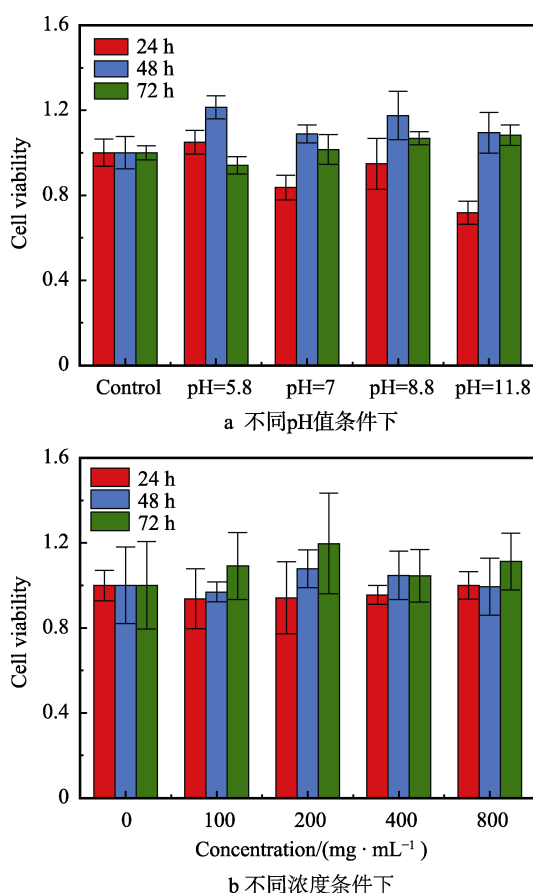


图 9 共培养 24、48、72 h 后人 SV40 转染成骨细胞的活性

Fig.9 Cell viability of human SV40 transfected osteoblasts after 24 h, 48 h and 72 h co-culture

从图 10 可以更直观地看出,所有细胞均显示出绿色荧光,未发现明显的红色荧光,表明细胞具有较好的活性,也证实了材料与细胞能够相容共存。此外,对比图 10a 和图 10b,发现细胞出现了明显的增殖,其体积也略有增长。因此,由于原材料珍珠粉含有大量骨生长所需的生长因子、激活物和营养组分,可使合金的生物相容性进一步提高。

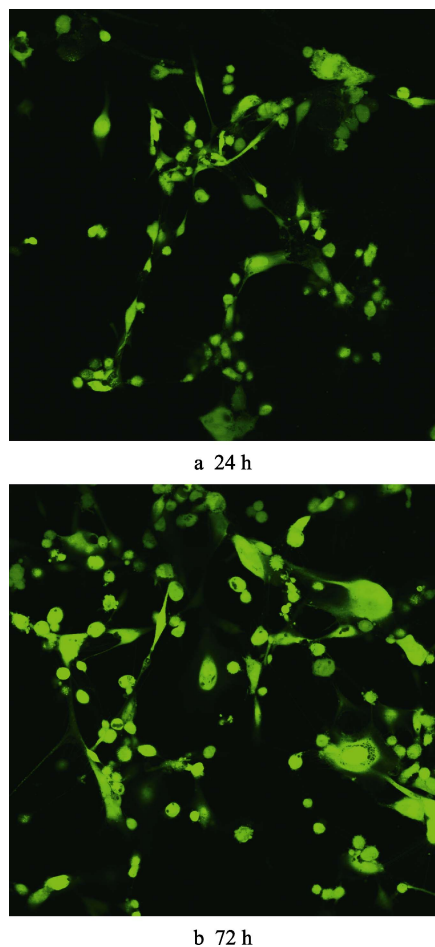


图 10 共培养 24 h 和 72 h 后人 SV40 转染成骨细胞的荧光照片

Fig.10 Fluorescence photograph of human SV40 transfected osteoblasts after 24 h and 72 h co-culture

3 结论

1) 随着水热反应溶液 pH 值的变化,珍珠质涂层的成分和微观形貌会产生较大差异。当水热溶液的 pH 值由弱酸性变化到强碱性时,涂层变得更加均匀致密,其微观结构变化为:片层状→片层状+蜂窝状→蜂窝状。通过成分分析可以发现,所有涂层中都含有机成分氨基酸,并且弱酸性 (pH=8.8) 条件下沉积的涂层中含有更多具有保护作用的 Al_2O_3 和更充足的 Ca^{2+} 。

2) 极化曲线结果表明,与空白对照试样相比,水热后的 AZ91D 合金在 SBF 中的 E_{corr} 值向正电位方向移动, J_{corr} 值降低了近 10 倍,并且弱碱性 (pH=8.8) 条件下沉积的涂层的 J_{corr} 值最小。极化后涂层的 SEM 形貌显示出,具有珍珠质涂层的样品表面并未完全击穿,表面腐蚀产物较少。

3) 人 SV40 转染成骨细胞与珍珠质涂层前驱液体外共培养 3 d 后,发现成骨细胞发生明显的增殖,说明珍珠质涂层中的 Ca^{2+} 以及氨基酸等活性成分,会促进成骨细胞的发育生长。

参考文献:

- [1] ZHANG L C, XU M Z, HU Y D, et al. Biofunctionalization of biodegradable magnesium alloy to improve the in vitro corrosion resistance and biocompatibility[J]. *Applied surface science*, 2018, 451: 20-31.
- [2] YANG G Q, CHEN T J, FENG B, et al. Improved corrosion resistance and biocompatibility of biodegradable magnesium alloy by coating graphite carbon nitride ($g-C_3N_4$)[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 770: 823-830.
- [3] DOROZHUKIN, SERGEY V. Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys[J]. *Acta biomaterialia*, 2014, 10(7): 2919-2934.
- [4] MAURYA R, SIDDIQUI A R, BALANI K. In vitro degradation and biomineralization ability of hydroxyapatite coated Mg-9Li-7Al-1Sn and Mg-9Li-5Al-3Sn-1Zn alloys[J]. *Surface and coatings technology*, 2017, 325: 65-74.
- [5] MA C P, PENG G, NIE L, et al. Laser surface modification of Mg-Gd-Ca alloy for corrosion resistance and biocompatibility enhancement[J]. *Applied surface science*, 2018, 445: 211-216.
- [6] KIM S Y, KIM Y K, RYU M H, et al. Corrosion resistance and bioactivity enhancement of MAO coated Mg alloy depending on the time of hydrothermal treatment in Ca-EDTA solution[J]. *Scientific reports*, 2017, 7(1): 9061.
- [7] SU Y C, LU C J, HU X L, et al. Improving the degradation resistance and surface biomineralization ability of calcium phosphate coatings on a biodegradable magnesium alloy via a sol-gel spin coating method[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2018, 165(3): C155-C161.
- [8] HORYNOVA M, REMESOVA M, KLAURKOVA L, et al. Design of tailored biodegradable implants: The effect of voltage on electrodeposited calcium phosphate coatings on pure magnesium[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(1): 123-135.
- [9] YANG W, XU D P, WANG J L, et al. Microstructure and corrosion resistance of micro arc oxidation plus electrostatic powder spraying composite coating on magnesium alloy[J]. *Corrosion science*, 2018, 136: 174-179.
- [10] ALI A, IQBAL F, AHMAD A, et al. Hydrothermal deposition of high strength calcium phosphate coatings on magnesium alloy for biomedical applications[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 357: 716-727.
- [11] HIROMOTO S, YAMAMOTO A. High corrosion resistance of magnesium coated with hydroxyapatite directly synthesized in an aqueous solution[J]. *Electrochimica acta*, 2009, 54(27): 7085-7093.
- [12] TOMOZAWA M, HIROMOTO S, HARADA Y. Microstructure of hydroxyapatite-coated magnesium prepared in aqueous solution[J]. *Surface and coatings technology*, 2010, 204(20): 3243-3247.
- [13] TOMOZAWA M, HIROMOTO S. Growth mechanism of hydroxyapatite-coatings formed on pure magnesium and corrosion behavior of the coated magnesium[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(19): 8253-8257.
- [14] HIROMOTO S, TOMOZAWA M. Hydroxyapatite coating of AZ31 magnesium alloy by a solution treatment and its corrosion behavior in NaCl solution[J]. *Surface and coatings technology*, 2011, 205(19): 4711-4719.
- [15] OHTSU N, HIROMOTO S, YAMANE M, et al. Chemical and crystallographic characterizations of hydroxyapatite- and octacalcium phosphate-coatings on magnesium synthesized by chemical solution deposition using XPS and XRD[J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 218: 114-118.
- [16] HIROMOTO S, TOMOZAWA M, MARUYAMA N. Fatigue property of a bioabsorbable magnesium alloy with a hydroxyapatite coating formed by a chemical solution deposition[J]. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 2013, 25: 1-10.
- [17] HEM F, HUA X Y, FAN X, et al. In vitro corrosion behavior and biocompatibility of biodegradable magnesium-pearl powder metal matrix composite[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2016, 663: 156-165.
- [18] XIONG P, JIA Z J, ZHOU W H, et al. Osteogenic and pH stimuli-responsive self-healing coating on biomedical Mg-1Ca alloy[J]. *Acta biomaterialia*, 2019, 92: 336-350.
- [19] CHOU D T, HONG D, SAHA P, et al. In vitro and in vivo corrosion, cytocompatibility and mechanical properties of biodegradable Mg-Y-Ca-Zr alloys as implant materials[J]. *Acta biomaterialia*, 2013, 9(10): 8518-8533.
- [20] JAYARAJ J, RAJ S A, SRINIVASAN A, et al. Composite magnesium phosphate coatings for improved corrosion resistance of magnesium AZ31 alloy[J]. *Corrosion science*, 2016, 113: 104-115.