

电泳沉积壳聚糖/绿原酸复合涂层的耐蚀性能

王晶彦, 张德秋, 牟立婷, 何欣, 李慕勤

(佳木斯大学 材料科学与工程学院 a.黑龙江省口腔生物医学材料及临床应用重点实验室
b.教育部金属耐磨材料及表面技术工程研究中心, 黑龙江 佳木斯 154007)

摘要: **目的** 纯镁超声微弧氧化 (UMAO) 表面电泳沉积中药提取物绿原酸, 提高纯镁的耐蚀性及生物活性。**方法** 采用电泳沉积 (EPD) 技术在 UMAO 表面上制备壳聚糖/绿原酸 (CS/CA) 涂层。采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、原子力显微镜、X 射线光电子能谱、傅里叶变换红外光谱和接触角测量仪, 研究不同样品的表面形态、组织结构, 并研究涂层腐蚀行为, 评价不同样品的耐蚀性。**结果** UMAO/CS/CA 涂层由 Mg、MgO 和 Mg_2SiO_4 相组成, 含有 O、C、Mg、Si 和 N 元素, 绿原酸涂层中有 O—H、芳香烃键、C=O 键和苯环的伸缩振动峰。中药提取物和壳聚糖之间的结合主要通过化学结合和物理吸附。UMAO/CS/CA 涂层的接触角为 104.1° , 为疏水性表面。模拟体液环境下电化学腐蚀实验表明, Mg 的腐蚀电流密度为 $1.7569 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, UMAO/CS/CA 涂层的腐蚀电流密度为 $3.767 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 涂层的自腐蚀电流密度比 Mg 至少低 1 个数量级。UMAO/CS/CA 涂层能更好地诱导钙磷物质沉积。**结论** UMAO/CS/CA 涂层既能减小腐蚀溶液与涂层表面的接触面积, 又能起到隔绝溶液中离子的作用, 使得涂层表面不容易被模拟体液润湿, 涂层能为镁基体提供更有效的保护并具有优异的生物活性。

关键词: 镁; 电泳沉积; 超声微弧氧化; 绿原酸; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)06-0085-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.06.008

Corrosion Resistance of Chitosan/Chlorogenic Acid Composite Coating Prepared by Electrophoretic Deposition

WANG Jing-yan, ZHANG De-qi, MU Li-ting, HE Xin, LI Mu-qin

(a.Key Lab of Oral Biomedical Materials and Clinical Application of Heilongjiang Province; b.Engineering Research Center of the Ministry of Education on Metal Wear Resistant Materials and Surface Technology, School of Materials Science and Engineering, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China)

ABSTRACT: In order to improve the corrosion resistance and biological activity of pure magnesium, chlorogenic acid extracted from traditional Chinese medicine was deposited on ultrasonic micro-arc oxidation surface by electrophoretic

收稿日期: 2021-05-15; 修订日期: 2021-06-02

Received: 2021-05-15; Revised: 2021-06-02

基金项目: 省教育厅项目基本科研业务费基础研究项目 (2020-KYYWF-0253)

Fund: Supported by the Fundamental Research Business Expenses Fundamental Research Project of Provincial Education Department Project (2020-KYYWF-0253)

作者简介: 王晶彦 (1977—), 女, 博士, 高级实验师, 主要研究方向为材料表面工程。

Biography: WANG Jing-yan (1977—), Female, Doctor, Expert experimenter, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 李慕勤 (1955—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面工程。邮箱: jmsdxlimuqin@163.com

Corresponding author: LI Mu-qin (1955—), Female, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering. E-mail: jmsdxlimuqin@163.com

引文格式: 王晶彦, 张德秋, 牟立婷, 等. 电泳沉积壳聚糖/绿原酸复合涂层的耐蚀性能[J]. 表面技术, 2021, 50(6): 85-92.

WANG Jing-yan, ZHANG De-qi, MU Li-ting, et al. Corrosion resistance of chitosan/chlorogenic acid composite coating prepared by electrophoretic deposition [J]. Surface technology, 2021, 50(6): 85-92.

deposition. The surface morphology and organizational structure of various samples were studied by scanning electron microscopy, X-ray diffractometer, atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, fourier transform infrared spectroscopy and contact angle measuring instrument. The corrosion behavior and resistance of various samples were also studied and evaluated. The main phase composition of UMAO/CS/CA coating is Mg, MgO and Mg_2SiO_4 , and the main elemental compositions are O, C, Mg, Si and N. The stretching vibration peaks of O—H, aromatic hydrocarbon bonds, C=O bonds and benzene rings appear in CA coating. Chinese herbal extract and chitosan are mainly combined by chemical binding and physical adsorption. The UMAO/CS/CA coating is a hydrophobic surface, the contact angle of that is 104.1° . Electrochemical corrosion experiments show that the corrosion current density (J_{corr}) of Mg is $1.7569 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ in simulated body fluid (SBF) environment. Among them, the icorr of UMAO/CS/CA coating is $3.767 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, which reduced by at least one order of magnitude compared to that of Mg. UMAO/CS/CA coating can better induce calcium and phosphor deposition. The UMAO/CS/CA coating can not only reduce the contact area between the corrosion solution and the coating surface, but also isolate the ions in the solution, which is difficult to be wetted by SBF, and can provide more effective protection for the magnesium matrix. UMAO/CS/CA coating has excellent biological activity.

KEY WORDS: magnesium; electrophoretic deposition; ultrasonic micro-arc oxidation; chlorogenic acid; corrosion resistance

硬组织生物材料在生物医学中发挥着重要作用。目前,用于临床应用的不锈钢、钴铬合金和钛合金金属材料,由于其高强度、高延展性、高结构稳定性和良好的耐腐蚀性而常用于骨固定材料^[1-2]。但是,很多材料的弹性模量远大于人体骨骼的弹性模量,会产生应力屏蔽作用。而且材料过度磨损、腐蚀后体内可能引起过敏或炎症反应,从而降低生物相容性^[3-5]。此外,这些金属植入物因应力屏蔽效果对骨重塑过程有影响,影响新骨的形成,作为内固定材料时,骨愈合后需要二次手术将其移除^[6-7]。进而考虑到骨植入物的发展,可降解金属植入物将会有更广阔的发展前景^[8-9]。

镁及其合金具有与天然骨相似的机械性、可降解性、生物相容性和生物活性,可作为承重型骨科植入物。但是,镁及其合金高化学活性和不耐蚀性限制了它们的进一步生物医学临床应用。多种表面涂层技术被用来提高镁及镁合金的功能特性^[10-12]。镁合金表面改性处理的方法有多种,包括溶胶-凝胶法、电化学沉积法、微弧氧化法、离子注入等^[13-17]。各种表面技术复合更是研究的热点方向。微弧氧化改性涂层具有优异的耐磨性能,较高的硬度和结合强度,较好的热稳定性以及耐蚀性^[18]。然而微弧氧化涂层上的微孔和裂纹对材料的耐蚀性是一个不利条件,降低涂层的耐腐蚀性能^[19]。微弧氧化后进行封孔处理,既能强化内部又能使表面变得光滑^[20]。Chi 等^[21]在 Mg-4Li-1Ca 镁合金基体表面制备具有抗菌活性的微弧氧化和壳聚糖复合涂层,提高了基体的耐腐蚀性。Razavi 等^[22]结合微弧氧化和电泳沉积方法在 AZ91 镁合金上涂布纳米结构的透辉石膜,提高了镁合金耐腐蚀性并提高材料在体外的生物活性。Zheng 等^[23]采用溶胶-凝胶技术和微弧氧化技术在镁基上制备羟基磷灰石涂层,提高了基体的耐腐蚀性和生物相容性。Bakhsheshi 等^[24]采用微弧氧化和浸涂工艺在可生物降解镁钙合金表面制备了双层涂层,镁钙合金表面的双层涂层具有较

高的耐腐蚀性。Heise 等^[25]采用电泳沉积技术在镁合金基体上制备壳聚糖、生物玻璃复合涂层,提高了基体的防腐性能。

目前制约镁合金作为骨内固定材料临床应用的关键问题就是如何使体内降解速度与新生骨组织或者骨折愈合速度之间相匹配,特别是早期降解控制问题。在临床上中药用于骨科疾病的治疗,引入中药构建功能涂层具有广阔的应用前景。因此,添加中药的骨替代物的研究越来越多。中药杜仲提取物绿原酸可促进成骨细胞的增殖和分化成熟^[26-27]。文中提出采用超声微弧氧化技术,在纯镁表面形成内致密外多孔的自生的陶瓷层,经碱处理羟基化,通过电泳沉积将带有正电荷的壳聚糖携带绿原酸组装到微弧氧化多孔涂层中,愈合微弧氧化形成的贯穿孔隙,构建壳聚糖-绿原酸功能涂层材料。探讨中药提取物绿原酸对涂层微观组织形貌及耐蚀性能的影响,为推进镁合金作为骨内固定材料临床应用提供理论依据。

1 试验

1.1 材料及样品制备

纯镁购于东莞(镁质量分数为 99.9%)。壳聚糖购自国药集团化学试剂有限公司。冰乙酸购自天津市凯通化学试剂有限公司。中药杜仲提取物(绿原酸 98%)购自汉中天然谷生物科技股份有限公司。超声微弧氧化电解液由 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (15 g/L)、KF (10 g/L)、KOH (8 g/L) 和 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ (1 g/L) 组成。实验参数:脉冲频率 500 Hz,工作电压 310 V,脉宽 50 μs ,微弧氧化处理时间 10 min。实验中纯镁为阳极,不锈钢镀槽为阴极。纯镁 UMAO 试样标记为 UMAO 涂层。

采用电泳沉积技术制备复合涂层,以碱处理后的纯镁 UMAO 试样作为阴极,不锈钢镀槽作为阳极。电泳沉积去离子水溶液组成:壳聚糖 (3 g/L) + 冰乙酸

(1%) 或壳聚糖 (3 g/L) + 冰乙酸 (1%) + 绿原酸 (0.7 g/L)。电泳沉积工艺参数为: 电压 20 V, 时间 3 min。涂层分别标记为 UMAO/CS 涂层、UMAO/CS/CA 涂层。

1.2 组织结构性能表征

采用 X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD, D8-ADVANCE, Germany) 对涂层进行物相分析。X 射线衍射仪测试参数: 铜靶 $K\alpha$ 辐射, 2θ 扫描范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$, 掠入射角为 $1^\circ \sim 4^\circ$ 。采用傅里叶变换红外吸收光谱仪 (Fourier transform infrared absorption spectrum, FT-IR, VECTOR33, Germany) 分析涂层的官能团结构, 红外光谱测量范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。采用场发射扫描电镜系统 (Scanning electron microscope, SEM, JSM-7800F, Japan) 观察涂层表面及断面形貌。

采用 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB250, USA) 测定涂层分子的化学结构、化学键合等情况; $Al K\alpha$ 为 X 射线源, 结合能以 284.8 eV 的 $C1s$ 校正。采用原子力显微镜 (Atomic force microscope, AFM, Bruker Dimension Icon, Germany) 对涂层的微观粗糙度进行观察, 结果以算术平均值表示表面粗糙度 (Ra)。

采用 VersaSTAT 3 电化学工作站评价涂层的耐腐蚀性能。采用三电极体系, 铂片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 试样为工作电极, 测试介质为模拟体液 (Simulated body fluid, 简称为 SBF)。采用 ZsimpWin 软件对阻抗结果进行等效电路拟合, 扫描速度为 0.5 mV/s, 有效面积为 1 cm^2 。

2 结果及分析

2.1 涂层组织结构及性能

采用 XRD 分析 UMAO/CS/CA 涂层的相结构组成, 涂层的 XRD 图谱如图 1 所示。因 UMAO/CS/CA 涂层厚度较薄, 微弧氧化镀液为硅酸盐体系, 所以 XRD 图谱中观察到 Mg、MgO 和 Mg_2SiO_4 的衍射峰, 负载绿原酸后未改变涂层的相结构。

图 2 是 UMAO/CS/CA 涂层的红外光谱图。在 424 cm^{-1} 处的谱带归属于 Mg-O 拉伸振动峰^[28]。 SiO_4^{2-} 的特征峰谱带出现在 903 cm^{-1} 和 1022 cm^{-1} 处。CS 酰胺 I 谱带 (1655 cm^{-1})、CS 酰胺 II 谱带 (1599 cm^{-1}) 和 CS 的 $-C-O-$ 特征吸收峰 (1080 cm^{-1}) 出现在红外光谱中^[29]。在 UMAO/CS/CA 涂层的红外光谱曲线中也出现了绿原酸的特征谱带: O-H 键 (3398 cm^{-1})、芳香烃键 (1633 cm^{-1})、 $C=O$ 键 (1522 cm^{-1}) 和苯环 (1051 cm^{-1})^[30], 表明涂层表面成功负载了中药提取物绿原酸。

UMAO/CS/CA 涂层表面形貌如图 3 所示。UMAO

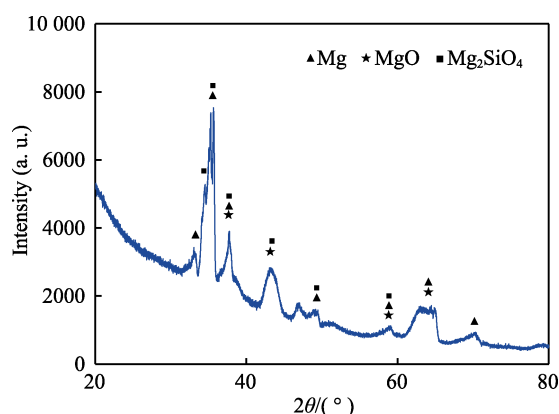


图 1 UMAO/CS/CA 涂层的 XRD 图谱
Fig.1 X-ray diffraction pattern of UMAO/CS/CA coating

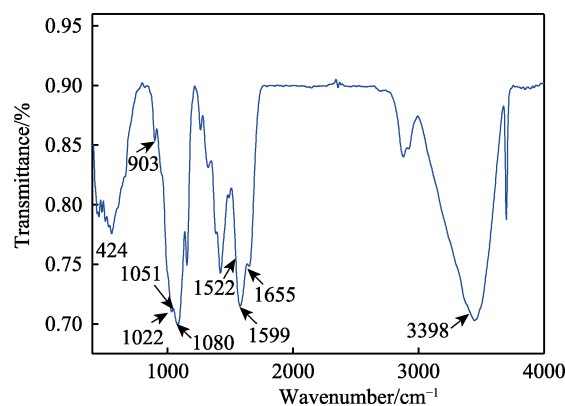


图 2 UMAO/CS/CA 涂层的红外光谱图
Fig.2 FT-IR spectra of UMAO/CS/CA coating

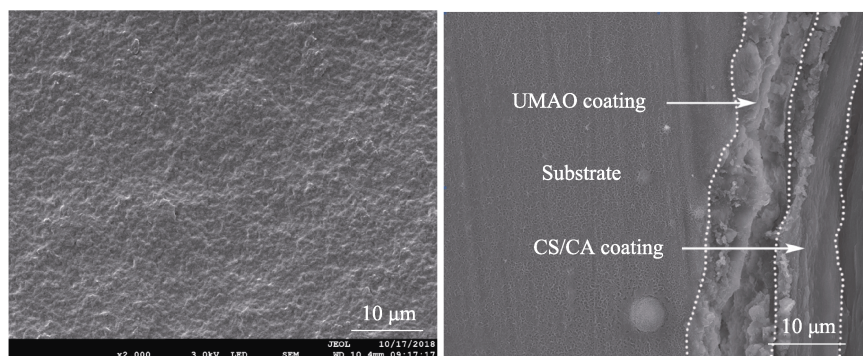


图 3 UMAO/CS/CA 涂层的 SEM 表面和断面形貌
Fig.3 SEM surface and cross-section morphology of UMAO/CS/CA coating

涂层表面被 CS/CA 膜层均匀覆盖, 出现清晰的双层结构, CS/CA 层的最大厚度达到 13 μm 左右, 涂层更为致密和平整, CS/CA 涂层的封孔效果好, 能对镁基体提供更有效的保护。

UMAO/CS/CA 涂层的元素状态和化学成分测试结果如图 4 所示。图 4a 为涂层的 XPS 全谱图。图 4b—d 为涂层的 O、C、N 元素的精细拟合谱图。对涂层的 XPS 全谱图进行分析 (如图 4a 所示), 涂层中含有 Mg、C、N、O 元素。对 UMAO/CS/CA 涂层进一步进行分峰分析, 如图 4b 所示, 在 O1s 精细谱图中,

530.8 eV 处为 Mg—O 中氧元素结合能的特征峰^[31], 位于 531.4 eV 处的特征峰归属于 CA 中—OH 的 O 元素的结合能。在 C1s 的精细谱图中, 壳聚糖中—C—O—和—C—N 的 C 元素的结合能和 CA 中 C=O 官能团里 C 元素的结合能特征峰位于 286.3 eV 处; 壳聚糖中—C—C—和—C—H 的 C 元素结合能的特征峰位于 284.6 eV 处 (如图 4c 所示)。在 N1s 的精细谱图中, 壳聚糖中的胺键和酰胺键的特征峰分别位于 398.6、399.7 eV 处^[32] (如图 4d 所示)。

图 5 为 UMAO/CS/CA 涂层的 AFM 形貌和接触

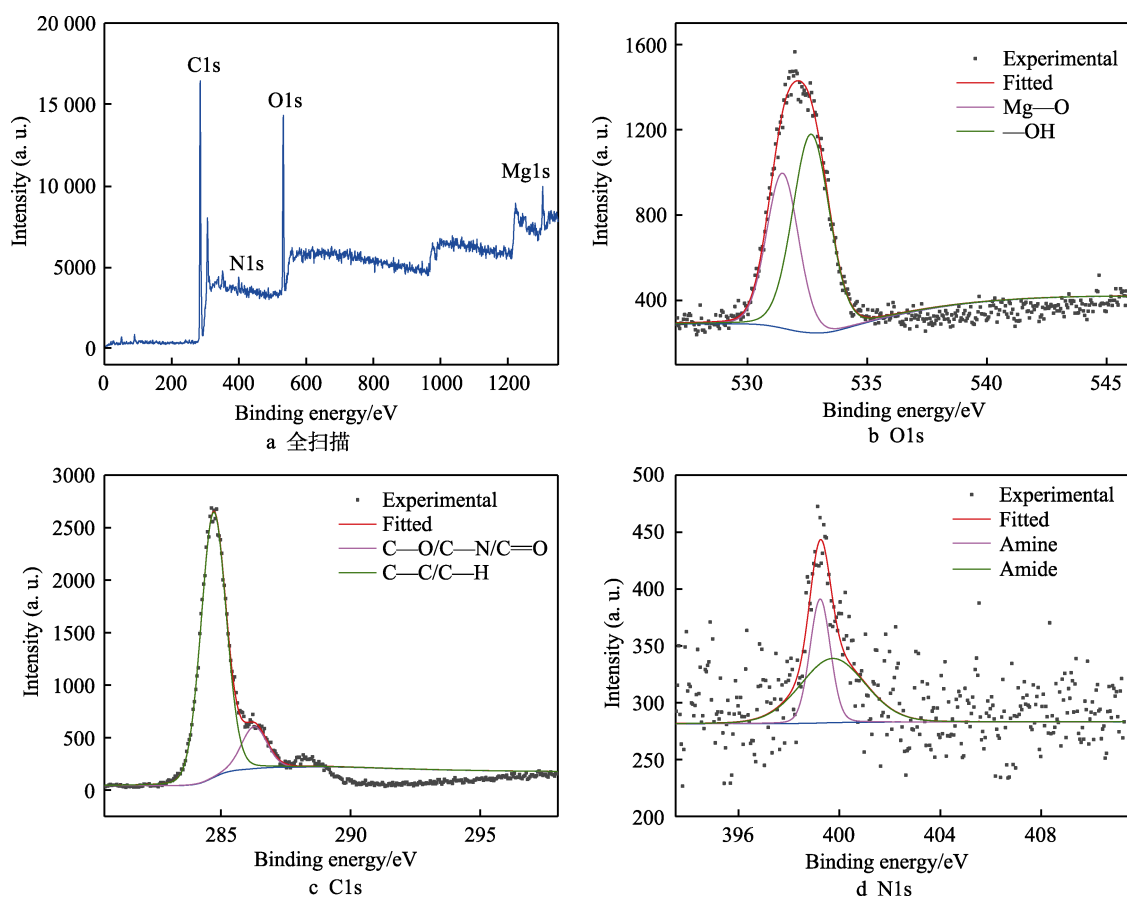


图 4 UMAO/CS/CA 涂层的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of UMAO/CS/CA coating: a) survey spectrum

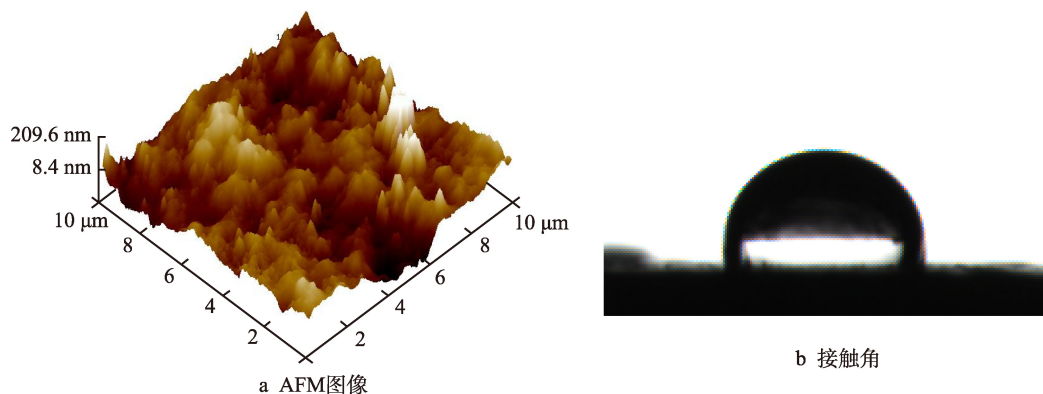


图 5 UMAO/CS/CA 涂层的 AFM 和接触角形貌

Fig.5 AFM and Contact angle images of UMAO/CS/CA coating: a) AFM image, b) contact angle image

角形貌。如图 5a 所示，涂层的 R_a 值为 39 nm。因中药提取物绿原酸本身的药物性质，中药提取物绿原酸具有较好的水溶性，UMAO/CS/CA 涂层表面较为光滑、平整。如图 5b 所示，涂层的水接触角为 104.1° ，因镁表面电泳沉积的 UMAO/CS/CA 涂层表面均匀致密，封孔效果好，所以 UMAO/CS/CA 涂层表面的水接触角较大，涂层表面表现为疏水性。

2.2 涂层的耐蚀性能

在 SBF 中进行动电位极化实验以评价不同涂层的耐腐蚀性。不同样品 Tafel 曲线如图 6 所示。腐蚀速率 (CR)、腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (J_{corr}) 相应分析结果如表 1 所示。UMAO/CS/CA 涂层、UMAO/CS 涂层、UMAO 涂层、Mg 的 CR 数值分别为 0.086、0.096、0.121、0.401 mm/a。与纯 Mg、UMAO 涂层、UMAO/CS 涂层相比，UMAO/CS/CA 涂层具有较小的 J_{corr} 值和 CR 值，涂层材料能更好地提高基体的耐蚀性。

不同样品的 Nyquist 图及拟合情况如图 7 所示，图中符号为实验数据点，实线为拟合数据。Nyquist

图根据相应等效电路进行拟合后的结果见表 2。由图 7b 中 Mg 样品的 Nyquist 放大图可知，纯镁 Nyquist 图包括 2 个容抗弧和 1 个感抗弧。纯镁 UMAO 涂层的 Nyquist 图包括 1 个容抗弧和 1 个感抗弧，UMAO/CS 涂层的 Nyquist 图包括 2 个容抗弧和 1 个感抗弧。UMAO 涂层和 UMAO/CS 涂层都有感抗弧出现，防护能力较差。UMAO/CS/CA 涂层的 Nyquist 图包括 2 个容抗弧。不同样品的阻抗值不同，UMAO/CS/CA 涂层的半圆半径明显大于 Mg、UMAO 涂层的半圆半径，UMAO/CS/CA 涂层能为基体提供更有效的保护。

不同样品的 Bode 图如图 8 所示。纯镁的 Bode 图中，高频时间常数代表腐蚀介质穿过镁表面腐蚀产物层的响应，低频时间常数代表腐蚀介质穿过纯镁表面电化学反应的响应。UMAO 涂层的 Bode 图中，高

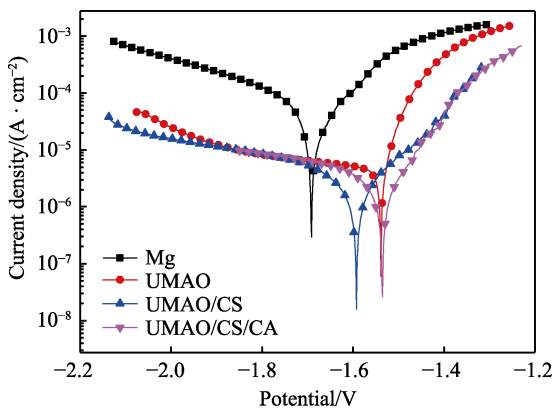


图 6 不同样品的极化曲线
Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of various samples

表 1 不同样品的极化曲线数据结果
Tab.1 Data results of Tafel curves of various samples

Samples	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V	$\text{CR}/(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
Mg	17.569	-1.691	0.401
UMAO	5.298	-1.538	0.121
UMAO/CS	4.226	-1.592	0.096
UMAO/CS/CA	3.767	-1.535	0.086

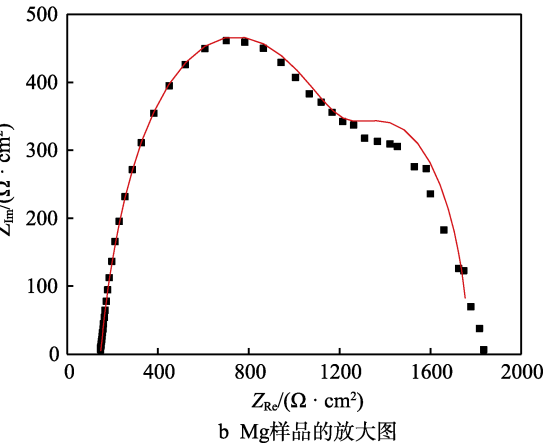
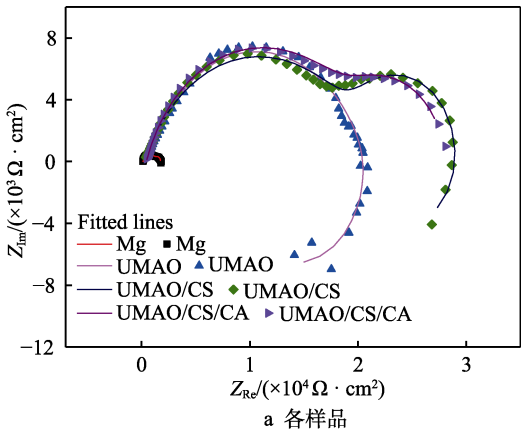


图 7 不同样品的 Nyquist 图
Fig.7 Nyquist plots of various samples: a) various samples, b) enlarged Nyquist plots of Mg

表 2 不同样品的等效电路拟合数据结果
Tab.2 Fitting data results of Nyquist plots of various samples

Samples	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{\text{cpl}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{\text{coat}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{\text{umao}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{\text{cl}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Mg	147.1	1.813×10^{-5}			5038
UMAO	372.7			7223	1.332×10^4
UMAO/CS	334		2.076×10^4	8353	
UMAO/CS/CA	447.1		2.103×10^4	6675	

频时间常数代表 UMAO 涂层响应, 低频时间常数代表纯镁表面电化学过程响应。UMAO/CS 涂层的 Bode 图中, 3 个时间常数分别代表 CS 涂层、UMAO 层和纯镁表面电化学过程的响应。UMAO/CS/CA 涂层的 Bode 图中, 高频时间常数归因于 CS/CA 层的响应, 低频时间常数归因于 UMAO 层的响应。Mg、UMAO 涂层、UMAO/CS 涂层、UMAO/CS/CA 涂层的相位角分别为 -43° 、 -50° 、 -54° 和 -57° , UMAO/CS/CA 涂层的相位角较高。综合分析 UMAO/CS/CA 涂层的 Nyquist 图与 Bode 图结果相一致, 涂层具有较好的耐腐蚀性。

不同样品等效电路模型见图 9。 R_s 代表溶液电阻, C_{dl} 代表双电层电容, R_{ct} 代表电荷转移电阻, CPE_{umao} 代表 UMAO 层的电容, R_{umao} 代表 UMAO 层的电阻, CPE_{coat} 代表 CS/CA 层的电容, R_{coat} 代表 CS/CA 层的电阻。结合表 2 可以看出, UMAO/CS/CA 涂层具有较高的阻抗值。分析其原因, 中药提取物绿原酸与壳聚糖上的羟基发生了化学连接; 在 CS/CA 层中, 壳聚糖和绿原酸之间可能有库伦相互作用和范德华力作用; CS/CA 层及 UMAO 涂层之间也出现了各种物理化学吸附反应, 包括 UMAO 涂层的 Mg—O 结构和

绿原酸的 $-C=O$ 和 $-OH$ 基团发生作用, 一些胶态的绿原酸单质颗粒也通过物理作用吸附在壳聚糖表面。涂层形成是通过电荷组装、化学结合与物理吸附共同完成。因此, 疏水性的 UMAO/CS/CA 涂层表面平整光滑、致密, 既能减小腐蚀溶液与涂层表面的接触面积, 又能起到隔绝溶液中离子的作用, 模拟体液不能穿过涂层到达镁基体, 进而可以更好地给镁基体提供保护。

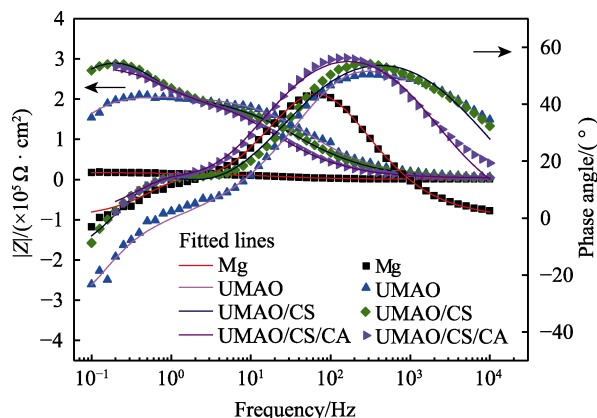


图 8 不同样品的 Bode 图
Fig.8 Bode plots of various samples

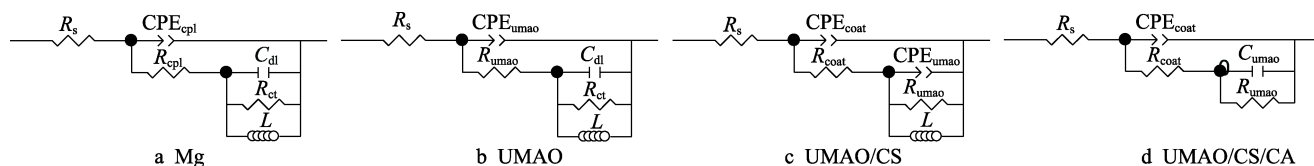


图 9 不同样品的等效电路模型
Fig.9 Equivalent circuit models of various samples

2.3 涂层诱导磷灰石能力

图 10 为不同样品在 SBF 中浸泡 21 d 的 SEM 形貌。UMAO 涂层、UMAO/CS 涂层、UMAO/CS/CA 涂层在 SBF 中浸泡 21 d 后, 表面均有白色球状物质沉积在试样表面。UMAO 涂层表面沉积物很少见, 大部分区域还有典型的多孔结构, 而 UMAO/CS 涂层和 UMAO/CS/CA 涂层均有球状物沉积, UMAO/CS/CA 涂层表面诱导的球状沉积物更多。

UMAO 涂层、UMAO/CS 涂层、UMAO/CS/CA

涂层在 SBF 中浸泡 21 d 的能谱如图 11 所示。从能谱图中可以看出, UMAO 涂层和 UMAO/CS 涂层、UMAO/CS/CA 涂层相比, UMAO 涂层表面为 O、Mg、C、Ca、P、Si 元素, UMAO 涂层表面的 Si 元素主要来自于微弧氧化镀液。再次证明 UMAO 涂层在 SBF 中浸泡 21 d 后表面还有很多区域未被沉积物覆盖(如图 10a)。UMAO/CS 涂层、UMAO/CS/CA 涂层表面均含有 O、Ca、P、C、Mg 元素。对比不同样品的能谱, 发现 UMAO 涂层表面 Mg 元素的质量分数最高, 达 20.3%, UMAO/CS 涂层、UMAO/CS/CA 涂层表面

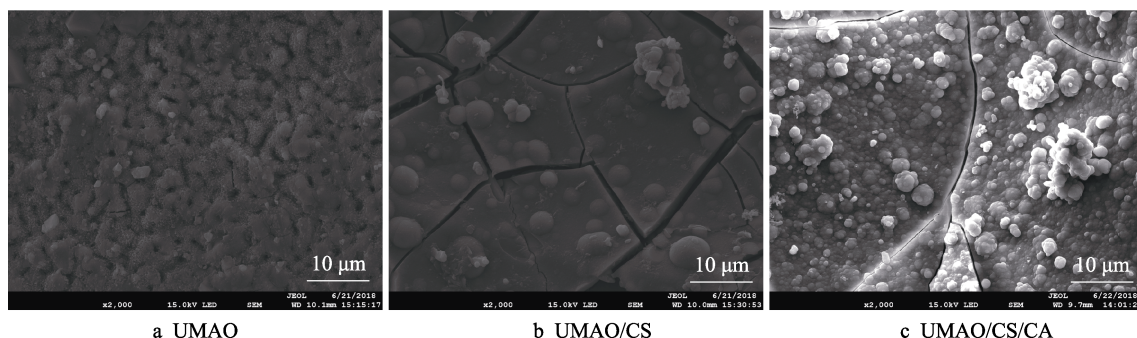


图 10 不同样品的 SEM 形貌
Fig.10 SEM images of various samples

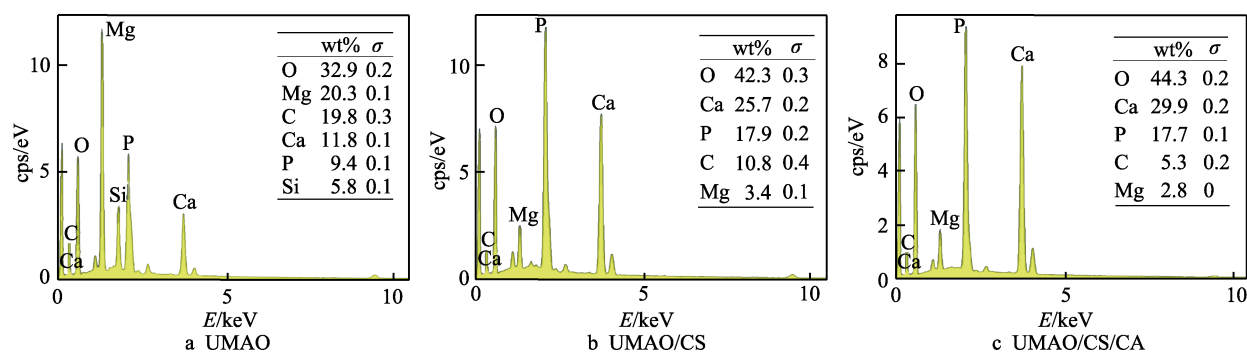


图 11 不同样品的能谱图
Fig.11 EDAX of various samples

由于基本都被球状沉积物覆盖, Mg 元素的质量分数分别为 3.4%、2.8%, 远远低于 UMAO 涂层, 且无 Si 元素。UMAO 涂层、UMAO/CS 涂层、UMAO/CS/CA 涂层表面 Ca 元素的质量分数分别为 11.8%、25.7%、29.9%, 对比分析可知 UMAO/CS/CA 涂层能更好地诱导钙磷物质沉积, 具有优异的生物活性。

3 结论

1) 纯镁超声微弧氧化表面电泳沉积了壳聚糖-绿原酸涂层, 涂层的水接触角为 104.1° , 为疏水性表面; 涂层的 R_a 值为 39 nm, 涂层表面较为光滑、平整。UMAO/CS/CA 涂层的形成是通过电荷组装、化学结合与物理吸附共同完成的。

2) UMAO/CS/CA 涂层的半圆半径明显大于 Mg、UMAO 涂层的半圆半径, 涂层具有较小的 J_{corr} 值和 CR 值, 提高了纯 Mg 基底的耐腐蚀性。

3) UMAO/CS/CA 涂层能更好地诱导钙磷物质沉积, 具有优异的生物活性。

参考文献:

- [1] BANAKH O, JOURNOT T, GAY P A, et al. Synthesis by anodic-spark deposition of Ca- and P-containing films on pure titanium and their biological response[J]. *Applied surface science*, 2016, 378: 207-215.
- [2] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants: A review[J]. *Progress in materials science*, 2009, 54(3): 397-425.
- [3] CRUZ M E, RUIZ G C, FARIA A N, et al. Calcium carbonate hybrid coating promotes the formation of biomimetic hydroxyapatite on titanium surfaces[J]. *Applied surface science*, 2016, 370: 459-468.
- [4] NIINOMI M, NAKAI M, HIEDA J. Development of new metallic alloys for biomedical applications[J]. *Acta biomaterialia*, 2012, 8(11): 3888-3903.
- [5] STAIGER M P, PIETAK A M, HUADMAI J, et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(9): 1728-1734.
- [6] KIM J H, KOOK M S, RYU S Y, et al. A simple technique for the treatment of inferior orbital blow-out fracture: A transantral approach, open reduction, and internal fixation with miniplate and screws[J]. *Journal of oral and maxillofacial surgery*, 2008, 66(12): 2488-2492.
- [7] HORNBERGER H, VIRTANEN S, BOCCACCINI A R. Biomedical coatings on magnesium alloys: A review[J]. *Acta biomaterialia*, 2012, 8(7): 2442-2455.
- [8] MATYKINA E, GARCIA I, ARRABAL R, et al. Role of PEO coatings in long-term biodegradation of a Mg alloy[J]. *Applied surface science*, 2016, 389: 810-823.
- [9] YU H J, DONG Q, DOU J H, et al. Structure and in vitro bioactivity of ceramic coatings on magnesium alloys by microarc oxidation[J]. *Applied surface science*, 2016, 388: 114-119.
- [10] CHIU L H, CHEN C C, YANG C F. Improvement of corrosion properties in an aluminum-sprayed AZ31 magnesium alloy by a post-hot pressing and anodizing treatment[J]. *Surface and coatings technology*, 2005, 191(2-3): 181-187.
- [11] XIONG Y, LU C, WANG C, et al. Degradation behavior of n-MAO/EPD bio-ceramic composite coatings on magnesium alloy in simulated body fluid[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2015, 625: 258-265.
- [12] YU H J, DONG Q, DOU J H, et al. Structure and in vitro bioactivity of ceramic coatings on magnesium alloys by microarc oxidation[J]. *Applied surface science*, 2016, 338: 114-119.
- [13] DONG Z B, GU H W, ZHANG H L, et al. Heat treatment design of precursor solutions with different fluorine contents for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films through the sol-gel approach[J]. *Journal of sol-gel science and technology*, 2019, 90(2): 263-270.
- [14] PHATAI P, FUTALAN C M, KAMONWANNASIT S, et al. Structural characterization and antibacterial activity of hydroxyapatite synthesized via sol-gel method using glutinous rice as a template[J]. *Journal of sol-gel science*

- and technology, 2019, 89(3): 764-775.
- [15] LI G, CHANG Z Q, LI T Y, et al. Hierarchical Mn-Co sulfide nanosheets on nickel foam by electrochemical co-deposition for high-performance pseudocapacitors[J]. *Ionics*, 2019, 25(8): 3885-3895.
- [16] DEHGHANGHADIKOLAEI A, IBRAHIM H, AMERINATANZI A, et al. Improving corrosion resistance of additively manufactured nickel-titanium biomedical devices by micro-arc oxidation process[J]. *Journal of materials science*, 2019, 54(9): 7333-7335.
- [17] ZHENG Y F, GU X N, WITTE F. Biodegradable metals[J]. *Materials science and engineering: Reports*, 2014, 77: 1-34.
- [18] YUAN X, TAN F, XU H, et al. Effects of different electrolytes for micro-arc oxidation on the bond strength between titanium and porcelain[J]. *Journal of prosthodontic research*, 2016, 61(3): 297-304.
- [19] SANKARA N T, PARK I S, LEE M H. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges[J]. *Progress in materials science*, 2014, 60: 1-71.
- [20] DONG K H, SONG Y W, SHAN D Y, et al. Formation mechanism of a self-sealing pore micro-arc oxidation film on AM60 magnesium alloy[J]. *Surface and coatings technology*, 2015, 266: 188-196.
- [21] YU C, CUI LY, ZHOU Y F, et al. Self-degradation of micro-arc oxidation/chitosan composite coating on Mg-4Li-1Ca alloy[J]. *Surface and coatings technology*, 2018, 344: 1-11.
- [22] RAZAVI M, FATHI M, SAVABI O, et al. Coating of biodegradable magnesium alloy bone implants using nanostructured diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)[J]. *Applied surface science*, 2014, 288: 130-137.
- [23] ZHENG X H, LIU Q, MA H J, et al. Probing local corrosion performance of sol-gel/MAO composite coating on Mg alloy[J]. *Surface and coatings technology*, 2018, 347: 286-296.
- [24] BAKHSHEHI-RAD H R, HAMZAH E, EBRAHIMI-KAHIRZSANGI R, et al. Fabrication and characterization of hydrophobic microarc oxidation/ poly-lactic acid duplex coating on biodegradable Mg-Ca alloy for corrosion protection[J]. *Vacuum*, 2016, 125: 185-188.
- [25] HEISE S, HÖHLINGER M, TORRES Y, et al. Electrophoretic deposition and characterization of chitosan/ bioactive glass composite coatings on Mg alloy substrates[J]. *Electrochimica acta*, 2017, 232: 456-464.
- [26] 徐祥赫, 刘钊, 王虹, 等. 杜仲对 MC3T3-E1 成骨细胞及 OPG/RANKL 比值的影响[J]. *天津医科大学学报*, 2015, 19(3): 203-205.
- XU X H, LIU Z, WANG H, et al. Effect of eucommia cortex on the MC3T3-E1 cells and the ratio of OPG/ RANKL[J]. *Journal of Tianjin Medical University*, 2015, 19(3): 203-205.
- [27] 林军, 李幼琴, 李万红, 等. 杜仲叶提取物/CPC 复合载体对大鼠成骨细胞作用的实验研究[J]. *浙江大学学报 (医学版)*, 2008, 37(1): 78-82.
- LIN J, LI Y Q, LI W H, et al. Effects of calcium phosphate cement/eucommia ulmoides extracts compound on cell proliferation and adhesion of MC3T3E1 osteoblasts in vitro[J]. *Journal of Zhejiang University (medical sciences)*, 2008, 37(1): 78-82.
- [28] HOFMEISTER A M, KEPPEL E, SPECK A K. Absorption and reflection infrared spectra of MgO and diatomic compounds[J]. *Monatsh für Chemie*, 2003, 134: 16-38.
- [29] LIU J, LU J F, KAN J, et al. Preparation, characterization and antioxidant activity of phenolic acids grafted carboxymethyl chitosan[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2013, 62: 85-93.
- [30] PRABHU K, KARAR P K, HEMALATHA S, et al. Isolation of chlorogenic acid from the stems of viburnum coriaceum blume[J]. *Der pharmacia sinica*, 2011, 2: 87- 92.
- [31] TAHERI M, KISH J R, BIRBILIS N, et al. Towards a physical description for the origin of enhanced catalytic activity of corroding magnesium surfaces[J]. *Electrochim acta*, 2014, 116: 396-403.
- [32] POZZO L Y, CONCEIÇÃO T F, SPINELLI A, et al. Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets[J]. *Carbohydrate polymers*, 2018, 181: 71-77.