

腐蚀与防护

镁合金表面谷氨酸、丙氨酸、天冬氨酸
诱导 Ca-P 涂层耐蚀性能比较于晓彤¹, 蔡磊¹, 陈浩¹, 薄林¹, 刘成宝¹, 崔蓝月¹, 曾荣昌^{1,2}(1. 山东科技大学 材料科学与工程学院 轻合金腐蚀实验室, 山东 青岛 266590;
2. 现代汽车零部件技术湖北省重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 目的 细化 Ca-P 涂层晶粒, 提高其致密性、耐蚀性, 得到氨基酸等电点 (Isoelectric point, pI) 的作用及生物矿化机制。方法 选取谷氨酸、丙氨酸、天冬氨酸, 通过 60 °C 水浴, 在 AZ31 镁合金表面制备无氨基酸和 3 种氨基酸 Ca-P 涂层, 即丙氨酸 Ca-P 涂层 (Ca-P_{Ala})、谷氨酸 Ca-P 涂层 (Ca-P_{Glu})、天冬氨酸 Ca-P 涂层 (Ca-P_{Asp})。采用高分辨扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 和傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 对涂层的微观形貌及成分进行表征分析; 通过电化学极化、交流阻抗 (EIS) 及析氢实验探究涂层在 Hank's 人体模拟体液中的耐蚀性能。结果 Ca-P、Ca-P_{Ala}、Ca-P_{Glu}、Ca-P_{Asp} 涂层的厚度分别为 (8.46±0.43)、(14.39±0.96)、(8.48±0.16)、(10.07±0.94) μm。涂层的主要组成物相为透钙磷灰石 (CaHPO₄·2H₂O, DCPD)、羟基磷灰石 (HA)、缺钙羟基磷灰石 (CDHA)。电化学和析氢实验结果表明, 氨基酸提高了镁合金 Ca-P 涂层的耐蚀性。根据自腐蚀电流密度 J_{corr} 的大小, 样品可按以下顺序排列, 镁合金 AZ31 ($1.47 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$) > Ca-P ($4.03 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) > Ca-P_{Glu} ($2.71 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) > Ca-P_{Asp} ($8.10 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) > Ca-P_{Ala} ($3.70 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$)。结论 在 3 种氨基酸中, 丙氨酸促进成核过程最明显、涂层最厚, 且耐蚀性最好。最后, 讨论了镁合金表面氨基酸等电点对生物矿化成膜厚度、耐蚀性能的影响机制。

关键词: 镁合金; 涂层; 氨基酸; 耐蚀性能; 生物材料; 降解; 生物矿化

中图分类号: TG174 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)04-0210-13

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.04.018

Comparison of Corrosion Resistance of Glutamic Acid, Alanine and Aspartic Acid-induced Ca-P Coatings on Magnesium Alloy

YU Xiao-tong¹, CAI Lei¹, CHEN Hao¹, BO Lin¹, LIU Cheng-bao¹, CUI Lan-yue¹, ZENG Rong-chang^{1,2}

(1. Corrosion Laboratory for Light Metals, School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Shandong Qingdao 266590, China; 2. Hubei Key Laboratory of Advanced Technology for Automotive Components, Wuhan 430070, China)

收稿日期: 2023-01-19; 修订日期: 2023-02-24

Received: 2023-01-19; Revised: 2023-02-24

基金项目: 国家自然科学基金 (52071191)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52071191)

作者简介: 于晓彤 (1997—), 女, 硕士, 主要研究方向为镁合金腐蚀与防护。

Biography: YU Xiao-tong (1997-), Female, Master, Research focus: corrosion and protection of magnesium alloy.

通讯作者: 曾荣昌 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为镁合金腐蚀与防护。

Corresponding author: ZENG Rong-Chang (1964-), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection of magnesium alloys.

引文格式: 于晓彤, 蔡磊, 陈浩, 等. 镁合金表面谷氨酸、丙氨酸、天冬氨酸诱导 Ca-P 涂层耐蚀性能比较[J]. 表面技术, 2023, 52(4): 000-000.

YU Xiao-tong, CAI Lei, CHEN Hao, et al. Comparison of Corrosion Resistance of Glutamic Acid, Alanine and Aspartic Acid-induced Ca-P Coatings on Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2023, 52(4): 210-222.

ABSTRACT: Magnesium and its alloys possess good biocompatibility and mechanical property as absorbable biomedical metals. Their elastic modulus (45 GPa) is very close to that of the bone. However, the disadvantage of the alloys is the rapid degradation rate which can not satisfy the clinical applications. Surface modification is one of the choices for an improvement in the corrosion resistance of magnesium alloys. Chemical conversion is very convenient, effective, and low-cost. According to the reports, small bioorganic molecules such as amino acids can be applied to coat the surface of magnesium alloys with enhanced corrosion resistance and adhesion strength due to molecular recognition, spatial match, and electrostatic adsorption. Amino acids existing in the human body play a critical role in the biomineralization of degradable magnesium-based implants dependent on their molecular structures, type and length of chains, and isoelectric points (pI). Nevertheless, the material-bio-chemical interaction mechanism has not been understood yet.

The work aims to refine the grains, improve the compactness, and corrosion resistance of calcium-phosphorous (Ca-P) salt coatings, and to clarify the role of pI of amino acids, and their biomineralization mechanisms. In the absence and presence of glutamic acid (Glu.), alanine (Ala.), and aspartic acid (Asp.), Ca-P coating, alanine Ca-P coating (Ca-P_{Ala}), glutamic acid Ca-P coating (Ca-P_{Glu}), and aspartic acid Ca-P coating (Ca-P_{Asp}) were prepared respectively on magnesium alloy AZ31 in a water bath at a temperature of 60 °C. FE-SEM, XRD, and FTIR were used to characterize and analyze the microstructures and chemical compositions of the Ca-P coatings. Electrochemical potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and hydrogen evolution experiments were conducted to investigate the corrosion performance of the Ca-P coatings in Hank's solutions. The thickness of Ca-P, Ca-P_{Ala}, Ca-P_{Glu}, and Ca-P_{Asp} coatings were (8.46±0.43), (14.39±0.96), (8.48±0.16), and (10.07±0.94) μm, respectively. The main components of the Ca-P coatings were CaHPO₄·2H₂O (DCPD), Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (HA), and calcium-deficient HA (CDHA). Electrochemical and hydrogen evolution experiments further demonstrated that the addition of amino acids led to the improved corrosion resistance of magnesium alloys. The corrosion current density of the samples could be arranged in the following order, magnesium alloy AZ31 (1.47×10⁻⁴ A/cm²)>Ca-P (4.03×10⁻⁶ A/cm²)>Ca-P_{Glu} (2.71×10⁻⁶ A/cm²)>Ca-P_{Asp} (8.10×10⁻⁷ A/cm²)>Ca-P_{Ala} (3.70×10⁻⁷ A/cm²). Namely, among the three amino acids, the presence of alanine particularly promotes the initiation and growth of the Ca-P nucleus, resulting in the thickest coating and the best corrosion resistance. The scenario is ascribed to the presence of alanine, which possesses the highest pI, contributes to the high recognition ability of biomolecules, reduces the interfacial energy of the formation of the Ca-P crystals, and hence improves their nucleation rates. Finally, the regulation mechanism of amino acids-induced biomineralization on magnesium alloys is proposed. The amino-acids-induced Ca-P coatings can find their promising use on the surface of biomedical magnesium alloys.

KEY WORDS: magnesium alloy; coating; amino acid; corrosion resistance; biomaterial; degradation; biomineralization

近年来, 镁及其合金因其具有密度小、弹性模量低、生物相容性好及可降解性等众多优良特性, 被视为一种革命性的生物医用材料, 在骨植入材料等方面具有广阔的应用前景^[1]。在人体内的生理环境中, 镁及其合金极易吸附 Cl⁻, 产生可溶性氯化物, 导致其快速腐蚀。此外, 镁合金在腐蚀过程中会快速产生大量的氢气和氢氧化镁, 使得局部环境发生碱化, 从而影响周围细胞的生长微环境, 甚至可能引起碱中毒现象^[2-6]。由此可见, 采用表面改性, 调控镁合金的腐蚀速率, 以提高其耐蚀性显得非常必要。

常见的表面处理方式有微弧氧化^[7-8]、层层组装^[9-10]、有机涂层和化学转化膜^[11-13]等。Ca-P 涂层为磷酸盐系化合物, 主要包括透钙磷灰石 (CaHPO₄·2H₂O, DCPD)、磷酸三钙 (Ca₃(PO₄)₂, TCP) 和羟基磷灰石 (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, HA)^[14-18]。然而, 通过化学转化制备的 Ca-P 涂层表现出晶粒粗大等多种微观结构特征^[19]。侵蚀性 Cl⁻ 离子可通过涂层微孔或通道穿透到 Ca-P 涂层/基体界面, 导致钙磷涂层无法为镁合金提供长效保护, 因此如何细化 Ca-P 涂层中的晶粒,

并减少其缺陷, 提高涂层对镁基体的保护效果是研究的重点。

由于受到镁离子的干扰, 镁合金表面难以获得 HA 涂层。通常既可用电沉积的方法, 也可通过添加葡萄糖、维生素 C 生物小分子、EDTA 有机物和 DNA 等输入化学能, 以增加其界面能, 降低形核功, 制备得到 Ca-P 或 HA 涂层。Wen 等^[20]、Wang 等^[21]采用双脉冲电沉积在镁合金表面制备掺杂 Mg²⁺ 的缺钙型 HA (Ca_{10-x}(HPO₄)_x(PO₄)_{6-x}(OH)_{2-x}, CDHA) 活性涂层, CDHA 涂层的多孔结构及可降解性能够有效地调控镁合金的降解速率。笔者课题组利用水热法制备了葡萄糖、维生素 C 诱导 Ca-P 涂层^[22-25]。

另外, 通过氨基酸结构互穿、空间匹配和静电吸引可实现镁合金表面的生物矿化。笔者课题组 Wang 等^[26]探究了不同等电点的中性丙氨酸 (等电点为 6.02)、酸性谷氨酸 (等电点为 3.22) 和碱性赖氨酸 (等电点为 9.74) 对磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 中纯镁降解的影响。结果表明, 这些氨基酸促进了磷酸盐沉淀物的形成, 提高了表面自腐蚀电位, 并降低了自腐

蚀电流密度,带负电或正电的氨基酸分子通过静电吸引带电分子来影响阳极和阴极极化,从而提高了纯Mg的耐蚀性能。Fan等^[27]通过低温水浴法,在镁合金AZ31上制备了L-半胱氨酸钙磷($\text{Ca-P}_{\text{L-CYS}}$)涂层。L-半胱氨酸促进了涂层的成核过程,显著增加了涂层的厚度。L-半胱氨酸钙磷涂层的自腐蚀电流密度相较于AZ31基体降低了1个数量级,证明其具有更高的耐蚀性。这可归因于L-半胱氨酸的羧基和极性基团巯基($-\text{SH}$)与钙离子和镁离子的络合作用,促进了钙磷化合物的成核。王雪梅等^[28]选取具有不同等电点的苯丙氨酸(Phenylalanine, Phe)、甲硫氨酸(Methionine, Met)、天冬酰胺(Asparagine, Asn)3种氨基酸诱导Ca-P涂层的形成,其主要组成为DCPA和HA。氨基酸提高了Ca-P涂层的耐蚀性能。其中,天冬酰胺诱导形成的 Ca-P_{Asn} 涂层的厚度最厚,且致密性和耐蚀性能最好。这主要是因氨基酸中氨基N原子的孤对电子与镁合金表面耦合,实现了化学吸附。另外,Wang等^[29]通过在钙磷处理液中添加葡萄糖和氨基酸形成了席夫碱(Schiff base)诱导,制备了阳极型 $\text{Ca-P}_{\text{Schiff base}}$ 涂层。基于葡萄糖和氨基酸的耦合作用,导致涂层厚度比单纯氨基酸的厚度提高了1倍。由此可见,氨基酸在触发镁合金生物矿化中的无机相转化过程中起着重要作用。由于构成人体的蛋白质中存在20种氨基酸,因此不同氨基酸分子结构诱导Ca-P的成核机制还有待进一步揭示。

研究表明,甲壳生物外壳中的蛋白质含有较多的天冬氨酸或谷氨酸片段^[30]。谷氨酸(Glu)能够有效诱导钙磷产物的形核生长^[29],并可降低磷灰石晶体(001)晶面的界面能,组装和调控磷灰石晶体的生长形态^[30]。天冬氨酸(等电点为2.77)和谷氨酸(等电点为3.22)均含有1个氨基($-\text{NH}_2$)、2个羧基。丙氨酸(等电点为6.02)含有1个氨基、1个羧基。由此,文中选取3种具有不同等电点(pI)的氨基酸丙氨酸(Ala)、谷氨酸(Glu)、天冬氨酸(Asp)诱导钙磷涂层,以期加强对镁合金基体的长期保护,得到等电点和结构对成膜机制和耐蚀性能的影响机制,进一步理解氨基酸诱导Ca-P涂层的矿化成膜和降解机理。

1 试验

1.1 样品制备

实验使用的材料是由中国山东银光钰源轻金属精密成型有限公司提供的经过挤压成形的镁合金AZ31,样品尺寸为 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 。样品表面用水磨砂纸按照粒度从大到小($150^\#\sim 2500^\#$)的顺序打磨,磨至样品表面无明显划痕,然后用蒸馏水和无水乙醇依次冲洗,以去除其表面杂质和油污,并用热风吹干后真空保存。实验选用以下3种氨基酸:丙氨酸、谷氨酸、天冬氨酸,它们的分子结构如图1所示。

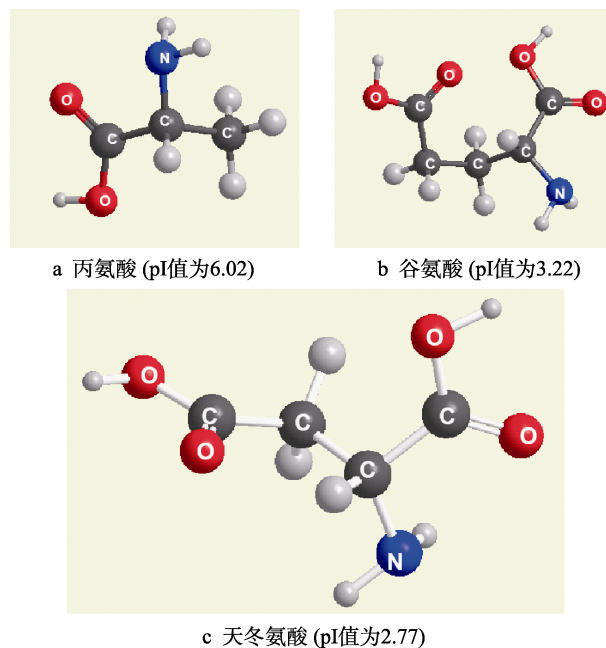


图1 氨基酸的分子结构示意图

Fig.1 Molecular structure: a) alanine (pI=6.02); b) glutamate (pI=3.22); c) aspartic acid (pI=2.77)

1)制备无氨基酸Ca-P涂层。将0.25 mol/L CaCl_2 和 KH_2PO_4 加入烧杯中。这里将溶液中Ca/P的原子数分数比设计为1.0,一方面基于课题组前期的工作;另一方面,考虑到HA中的Ca/P比(文中均指原子数分数比)为1.67,它是不可降解的,而缺钙型HA或Ca/P比小于1.67的Ca-P盐则是可降解的^[20-21]。将已经打磨好的带孔的AZ31镁合金穿棉绳至合适长度,浸入搅拌中的钙磷溶液中,在 60°C 下恒温搅拌水浴30 min。取出样品后,用蒸馏水冲洗,并用热风干燥,最终得到无氨基酸Ca-P涂层。

2)制备氨基酸Ca-P涂层。将0.25 mol/L CaCl_2 和 KH_2PO_4 加入烧杯中,并分别添加5 mmol/L 丙氨酸、谷氨酸和天冬氨酸^[29],随后将打磨好的样品浸入混合溶液中,在 60°C 下恒温搅拌水浴30 min。取出样品后,用蒸馏水冲洗易脱落的杂质或沉淀,并用热风干燥,最终得到3种氨基酸Ca-P涂层:丙氨酸Ca-P涂层(Ca-P_{Ala})、谷氨酸Ca-P涂层(Ca-P_{Glu})、天冬氨酸Ca-P涂层(Ca-P_{Asp})。

1.2 表面分析与表征

利用高分辨扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano SEM 450, FEI公司,美国)和能谱仪(EDS)观察分析涂层表面的微观形貌和元素组成。在扫描电镜测试前,对样品表面进行真空镀金的导电处理。

采用日本的Rigaku D/MAX-2500型X射线衍射仪(XRD)对涂层的化学成分进行 Cu-K_α ($\lambda=0.154\text{ nm}$)分析,扫描范围为 $5^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。通过傅里叶变换红外光谱(美国NICOLET-SDXFI-IR光谱仪)表征涂层的官能团及化学键组成,测试条件:

采用溴化钾 KBr 压片, 设定扫描范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 采集点数为 32 个。

1.3 表面结合力表征

通过划格胶带粘贴试验测量涂层的附着力。根据 ASTM D3359—09 进行涂层结合强度的评估。采用百格测试仪 (中山市江润金属压铸有限公司) 中的碳化钨刀头在涂层表面以均匀压力做格阵图形切割, 并穿透涂层, 然后将胶带以平行切割线的方向压在划格表面上保持 5~10 s, 以最小角度平稳迅速撕下, 最后获得样品图像, 并按照 ASTM D3359—09 进行等级判定。

1.4 腐蚀行为表征

使用电化学工作站 (PAR Model 2273, 美国普林斯顿) 获得样品的开路电位 (OCP)、电化学阻抗谱 (EIS) 和动电位极化 (PDP) 曲线, 以三电极装置 (以暴露面积为 1 cm^2 的样品为工作电极, 以饱和甘汞电极为参比电极, 以铂电极为对电极) 对样品的腐蚀行为进行评估。实验在室温下的 Hank's 溶液 (8.0 g/L NaCl 、 0.4 g/L KCl 、 0.14 g/L CaCl_2 、 0.35 g/L NaHCO_3 、 $1.0\text{ g/L glucose (C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ 、 $0.1\text{ g/L MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.1\text{ g/L MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.06\text{ g/L KH}_2\text{PO}_4$ 、 $0.06\text{ g/L Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 中进行。

在 600 s 内建立稳定的 OCP。在干扰电位 (SCE) 为 10 mV 、频率为 $100\text{ kHz}\sim 0.01\text{ Hz}$ 、浸泡时间为

600 s 的短延迟后进行 EIS 分析, EIS 数据采用 ZSimpWin 软件拟合。以 2 mV/s 的扫描速率记录极化曲线, 用 Versatudio 和 Origin Pro 9.1 对电化学参数腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (J_{corr}) 及 Tafel 斜率 (β_a 、 β_c) 进行拟合。极化电阻 (R_p) 的计算按 Stern-Geary 方程进行, 见式 (1)。

$$R_p = \beta_a \beta_c / [2.303 J_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)] \quad (1)$$

析氢速率的测量方法: 将样品置于连接有刻度滴定管的倒液漏斗中的 Hank's 溶液中, 温度为 $(37.0\pm 0.5)^\circ\text{C}$, 并在表面完全暴露的情况下间歇地测量滴定管中的水位。析氢速率的计算见式 (2)。

$$V_H = (V_1 - V_0) / (S \cdot t) \quad (2)$$

式中: V_H 为析氢速率, $\text{mL}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$; V_0 、 V_1 分别为起始和测量时获得的析氢体积, mL ; S 为样品的暴露面积, cm^2 ; t 为浸泡测量时间, h 。

2 结果及分析

2.1 涂层表面

AZ31 镁合金表面无氨基酸的 Ca-P 涂层和 3 种氨基酸诱导的 Ca-P_{Glu/Ala/Asp} 涂层的 SEM 微观形貌如图 2 所示。从图 2a 可以看出, Ca-P 涂层由叶片状晶体组成, 呈无序排列, 片状晶体之间相互咬合且交织

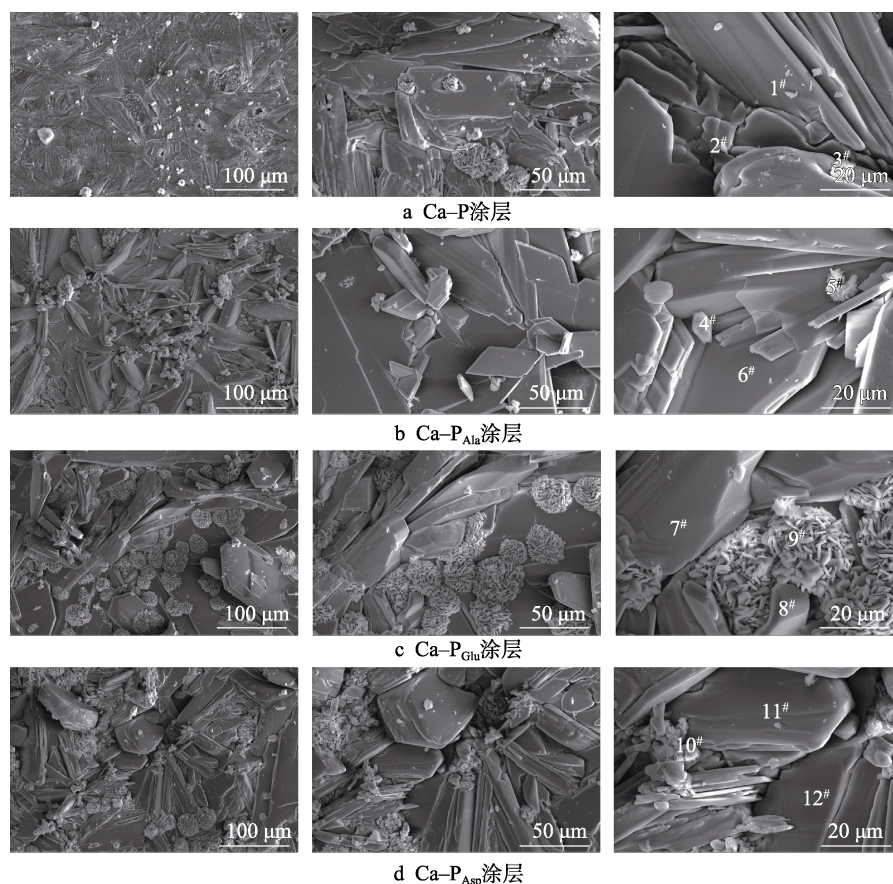


图 2 AZ31 镁合金表面涂层 SEM 图像

Fig.2 SEM images of (a) Ca-P, (b) Ca-P_{Ala}, (c) Ca-P_{Glu}, and (d) Ca-P_{Asp} coatings on magnesium alloy AZ31

生长。从图 2b 可以看出, Ca-P_{Ala} 涂层的微观形态呈现叶片状晶体, 平行或垂直于基体表面择优生长, 膜层致密, 有少量弥散分布的菜花状晶粒团簇。从图 2c 可以看出, Ca-P_{Glu} 涂层相较于 Ca-P_{Ala} , 呈现出规则且具有更多垂直生长的晶体和晶粒团簇, 片状晶体之间存在裂隙。从图 2d 可以看出, Ca-P_{Asp} 涂层呈现放射状片状晶体, 涂层较为致密。

涂层表面元素的组成见表 1。在 4 种涂层表面都存在元素 Ca、P、C、O 和 Mg, 在 Ca-P 涂层表面无 N 元素。N 元素的存在表明氨基酸成功地参与了 Ca-P 成核过程。通过分析 4 种 Ca-P 涂层中的 Ca/P 比可知, 存在缺钙的 DCPD 和 CDHA^[21]。 Ca-P_{Glu} 和 Ca-P_{Asp} 涂层的 Ca/P 比都小于 1.0, 说明其 DCPD 的占比较高。Ca/P 比接近 1, 这主要是在涂层制备时溶液中 Ca/P 比为 1。 Ca-P_{Ala} 涂层的 Ca/P 比 (1.13 ± 0.01) 比其他 2 种氨基酸高, 这表明 Ca-P_{Ala} 涂层的成核过程存在成分起伏, 最高 Ca/P 比达到 1.20, 远高于其他 2 种氨基酸, 即 Ca-P_{Ala} 涂层具有更快的形核和生长速率, 以及

更高的 CDHA 占比。也可从涂层截面 (如图 3 所示) 进一步得到证实。 Ca-P 涂层的厚度为 $(8.46 \pm 0.43) \mu\text{m}$,

表 1 图 2 中点 1—12 EDS 分析结果
Tab.1 EDS analysis results of points 1-12 in Fig.2
at. %

Point	C	N	O	Mg	P	Ca	Ca/P	Ca/P mean
1	9.73	—	60.60	0.03	16.26	13.38	0.82	
2	9.05	—	57.52	0.04	19.04	14.35	0.75	0.78
3	9.12	—	74.64	0.06	9.07	7.11	0.78	
4	8.91	5.82	60.20	0.02	12.33	14.76	1.20	
5	10.50	5.52	58.81	0.01	12.67	12.51	0.99	1.13
6	10.77	4.08	60.42	0.05	11.13	13.40	1.20	
7	10.63	7.22	54.53	0.03	14.73	12.86	0.87	
8	8.77	4.80	69.91	0.02	9.36	7.14	0.76	0.82
9	10.61	4.36	61.25	0.01	13.06	10.72	0.82	
10	9.53	3.86	65.21	0.09	11.83	9.49	0.80	
11	10.18	7.11	49.87	0.04	16.34	16.46	1.01	0.88
12	7.75	5.43	63.80	0.03	12.62	10.37	0.82	

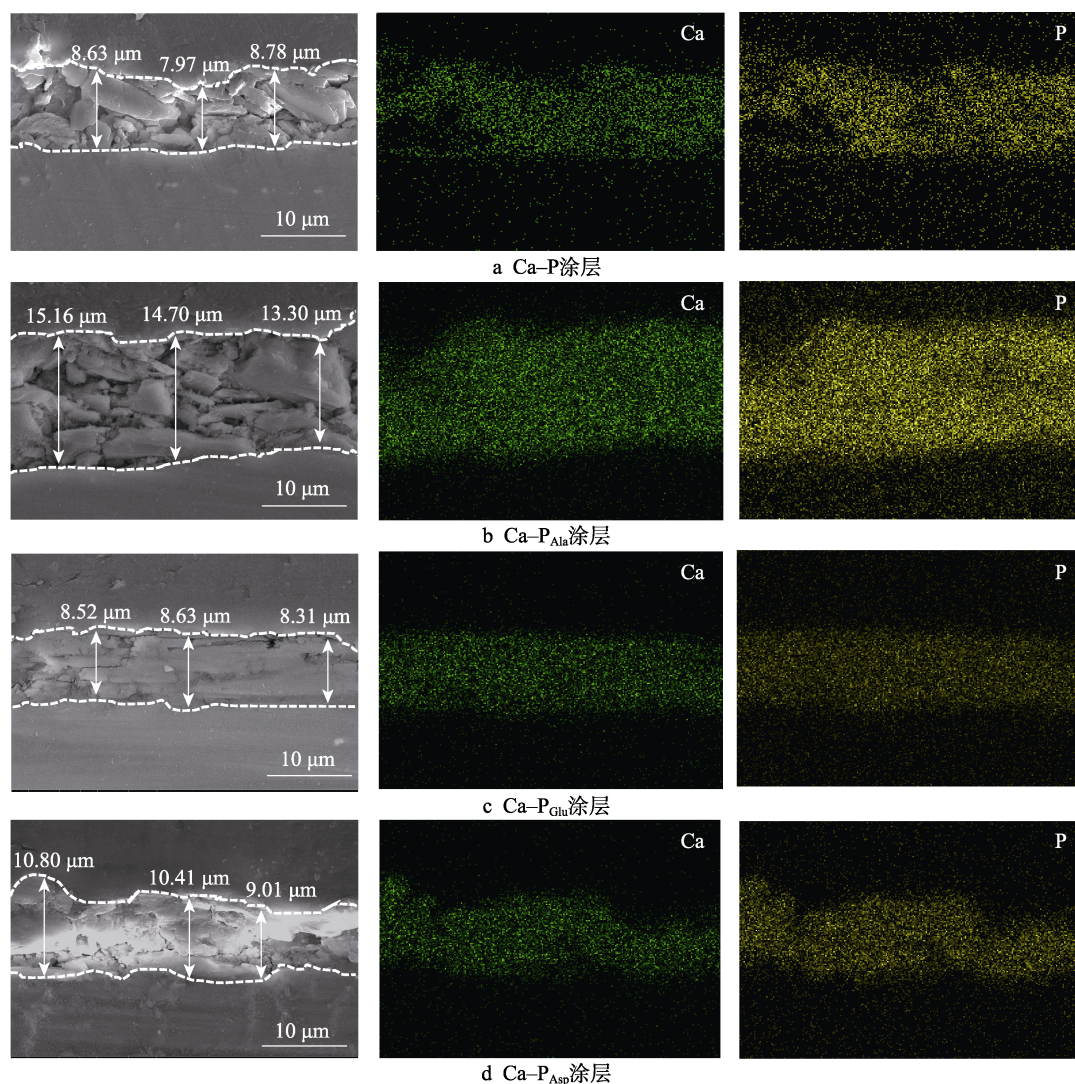


图 3 A AZ31 镁合金表面涂层横截面 SEM 图像和元素分布
Fig.3 Cross-sectional SEM and elemental mapping images of (a) Ca-P, (b) Ca-P_{Ala} , (c) Ca-P_{Glu} , and (d) Ca-P_{Asp} coatings on magnesium alloy AZ31

Ca-P_{Ala}、Ca-P_{Glu}、Ca-P_{Asp} 涂层的厚度分别为 (14.39 ± 0.96) 、 (8.48 ± 0.16) 、 (10.07 ± 0.94) μm 。可见, 氨基酸增加了 Ca-P 涂层的厚度, 特别是丙氨酸提高 Ca-P_{Ala} 涂层厚度的效果最明显, 增加了约 70%, 而且大致平行生长的片层之间存在许多细小晶粒, 这为提高涂层的耐蚀性能奠定了微观结构基础。

为了评估涂层与基体的结合强度, 对样品进行了划痕测试。从图 4a 可以看出, 无氨基酸的 Ca-P 涂层的结合强度较差, 一些颗粒很容易从基体表面剥离, 其等级可划分为 ASTM 4B^[31]。从图 4b 可以看出, Ca-P_{Ala} 涂层的表面切口较浅, 且切口边缘基本未发生涂层脱落现象, 其等级可划分为 ASTM 5B^[31]。Ca-P_{Glu} 涂层 (图 4c)、Ca-P_{Asp} 涂层 (图 4d) 的表面均发生了微量涂层从切削处和相邻交叉点处剥离的现象, 其等级可划分为 ASTM 5B^[31]。由此可见, 3 种氨基酸诱导的 Ca-P 涂层均表现出较优异的附着力。其中, Ca-P_{Ala} 涂层的结合力最好。

镁合金 AZ31 表面不同涂层的 XRD 图谱如图 5

所示。从 XRD 图谱中可见 AZ31 中 Mg 的典型特征峰, 而在 Ca-P 涂层和 Ca-P_{Glu/Ala/Asp} 涂层的 XRD 谱中, 不仅包含 Mg 基体的典型特征峰, 还出现了 DCPD、HA、CDHA 的衍射峰^[32]。相较于 Ca-P 涂层, 3 种氨基酸涂层的 DCPD 和 HA 峰的强度提高, 说明氨基酸促进了 DCPD 和 HA 的形核和生长。此外, Ca-P_{Ala} 涂层中 DCPD 的峰强度高于其他组样品, 这说明丙氨酸具有较好的促进钙磷产物生成的作用。

镁合金 AZ31 表面 Ca-P 涂层及 Ca-P_{Glu/Ala/Asp} 涂层的 FTIR 谱图如图 6 所示。在 $3\,145 \sim 3\,540\text{ cm}^{-1}$ 等处的峰位来源于 O—H 键的伸缩振动吸收峰, 分别来源于氢氧化镁和化合物中的结晶水。加入谷氨酸和天冬氨酸后, 此处的峰位强度变弱, 而丙氨酸则相对不变。这是由于丙氨酸生成的氢氧化镁较少, 即丙氨酸诱导钙磷形核的反应更快。在 $1\,056$ 、 870 、 534 cm^{-1} 处出现的峰对应 PO_4^{3-} 和 HPO_4^{2-} 的拉伸振动峰, 证明涂层均被成功制备, 且为相应的氨基酸钙磷涂层^[33]。在 $1\,408\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,510\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别对应 N—H

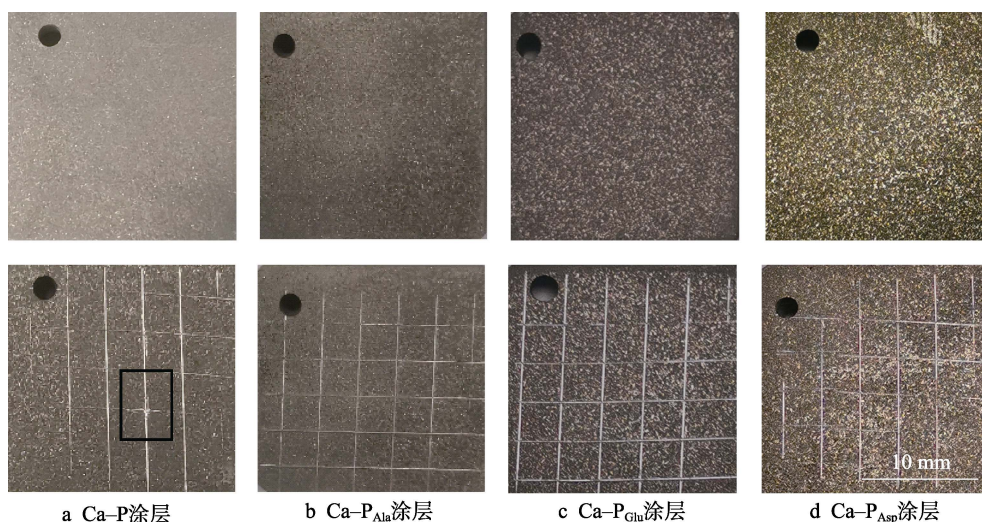


图 4 镁合金 AZ31 表面涂层划痕实验前后图像

Fig.4 Images of (a) Ca-P, (b) Ca-P_{Ala}, (c) Ca-P_{Glu}, and (d) Ca-P_{Asp} coatings on magnesium alloy AZ31 before and after the scratch tests

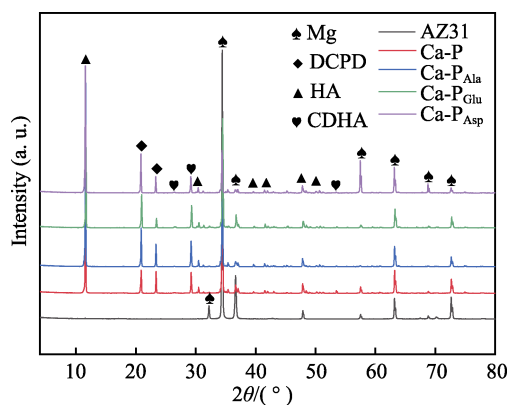


图 5 AZ31 镁合金基体及表面涂层的 XRD 图谱
Fig.5 XRD spectra of magnesium alloy AZ31 and surface coatings

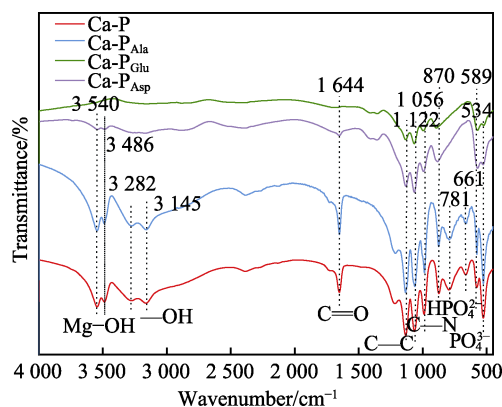


图 6 AZ31 镁合金基体及表面涂层的 FTIR 图像
Fig.6 FTIR of magnesium alloy AZ31 and surface coatings

和 C—N 的拉伸振动峰, 在 $1\,648\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,052\text{ cm}^{-1}$ 处对应 C=O 和 C—N 特征峰, 这充分说明氨基酸诱导的 Ca-P_{Glu/Ala/Asp} 涂层中氨基酸结构得到很好地保留。由以上结果可知, Ca-P 涂层和 Ca-P_{Glu/Ala/Asp} 涂层的主要物质组成可能为 DCPD、HA, 或两者的混合物, 此结果与 XRD 谱结果相吻合。

2.2 涂层耐蚀性

为了测试不同样品的耐蚀性, 在人体模拟体液 Hank's 中进行电化学测试。镁合金 AZ31、Ca-P 涂层、Ca-P_{Glu/Ala/Asp} 涂层在 Hank's 溶液中的动电位极化曲线如图 7 所示。采用 Tafel 曲线外推法拟合得到对应的自

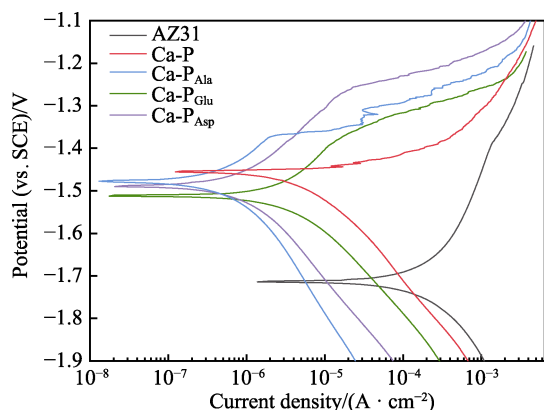


图 7 AZ31 镁合金基体及表面涂层的极化曲线
Fig.7 Polarization curves of magnesium alloy AZ31 and surface coatings

腐蚀电位 (E_{corr}) 和自腐蚀电流密度 (J_{corr}) 拟合数据, 如表 2 所示。与 AZ31 基体相比, Ca-P 涂层及 3 种氨基酸涂层的自腐蚀电位明显提高, 自腐蚀电流密度降低, 说明 Ca-P 涂层能够提高镁合金的耐蚀性。同时, 氨基酸的加入能够在一定程度上提高 Ca-P 涂层的耐蚀性。根据 J_{corr} 的大小, 样品可按以下顺序排列: 镁合金 AZ31 ($1.47 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$) > Ca-P ($4.03 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$) > Ca-P_{Glu} ($2.71 \times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$) > Ca-P_{ASP} ($8.10 \times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$) > Ca-P_{Ala} ($3.70 \times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$)。

表 2 Tafel 极化曲线拟合数据
Tab.2 Tafel analysis results

Samples	E_{corr} (SCE)/V	$J_{\text{corr}}/(10^{-6}\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\beta_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$-\beta_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$R_p/(10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2)$
AZ31	-1.69	146.55	222.97	243.63	0.23
Ca-P	-1.47	4.03	40.65	111.24	3.21
Ca-P _{Ala}	-1.46	0.37	123.34	162.38	74.24
Ca-P _{Glu}	-1.51	2.71	160.55	140.81	12.02
Ca-P _{Asp}	-1.47	0.81	156.27	160.72	43.55

通过对镁合金 AZ31、Ca-P 涂层和 Ca-P_{Glu/Ala/Asp} 涂层在模拟体液 SBF 溶液中进行电化学交流阻抗测试, 进一步探究涂层的耐蚀性, Nyquist 和 Bode 图如图 8 所示。同时引入相应的等效电路模型 (图 9) 来分析 EIS 曲线。在电路图中, R_s 、 R_f 和 R_{ct} 分别表示溶液电阻、膜电阻和电荷转移电阻, CPE1、CPE2 和

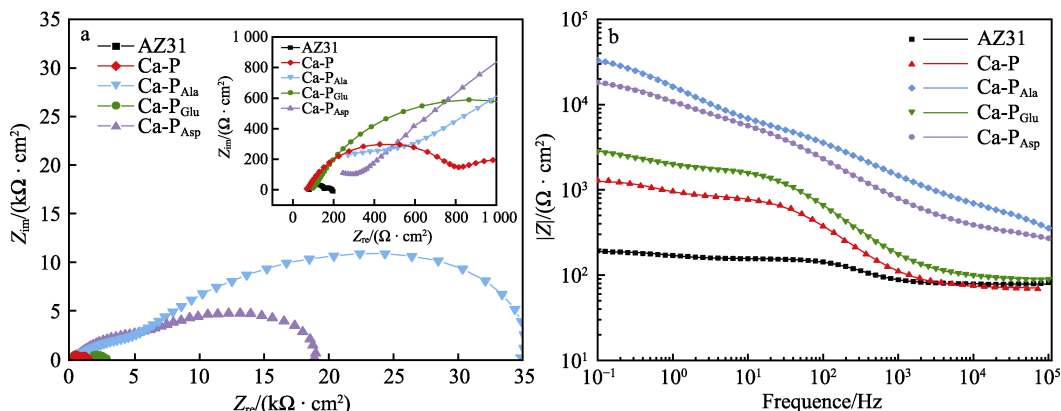
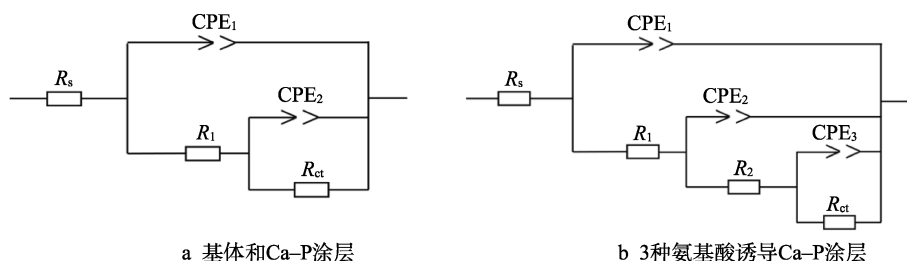


图 8 AZ31 镁合金、Ca-P、Ca-P_{Glu}、Ca-P_{Ala} 和 Ca-P_{Asp} 涂层的 EIS 分析 (a) 和 BODE 图 (b)
Fig.8 EIS (a) and Bode (b) of the magnesium AZ31 and Ca-P, Ca-P_{Glu}, Ca-P_{Ala}, and Ca-P_{Asp} coatings



a 基体和Ca-P涂层

b 3种氨基酸诱导Ca-P涂层

图 9 AZ31 镁合金基体及表面涂层的等效电路

Fig.9 Equivalent circuits (a) AZ31 substrate and Ca-P coating and (b) Ca-P_{Glu}, Ca-P_{Ala}, and Ca-P_{Asp} coatings

CPE3 表示常相位角元件。AZ31 基体、Ca-P 涂层及 Ca-P_{Ala/Glu/Asp} 的 EIS 曲线如图 8a 所示。一般来说, 容抗弧的半径与耐腐性相关, 半径越大, 则说明相应的耐蚀性越好。按照低频区容抗弧依次排列: 镁合金 AZ31 < Ca-P < Ca-P_{Glu} < Ca-P_{ASP} < Ca-P_{Ala}。由此可知, 丙氨酸诱导涂层的耐蚀性最好, 这与极化曲线的结果一致。具体的拟合数据见表 3。

为了进一步表征涂层的长期耐蚀性, 进行了析氢实验。镁合金 AZ31、Ca-P 涂层和 Ca-P_{Glu/Ala/Asp} 涂层的析氢实验曲线如图 10 所示。在析氢初始阶段, 镁合金样品表面与 Hank's 溶液接触, 发生了腐蚀反应, 样品的析氢量增加, 但析氢速率急速下降。随着腐蚀的发生, 生成的腐蚀产物 Mg(OH)₂ 或钙磷产物覆盖于样品表面, 在浸泡 24 h 后, 样品的析氢速率开始逐渐变缓, 并趋于稳定。这可能由镁合金表面腐蚀产物沉积层不断增厚所致。析氢实验的结果表明, 钙磷涂层能够有效改善镁合金的长期耐蚀性, 而 3 种氨基酸涂层的改善性能明显优于钙磷涂层。其中, Ca-P_{Ala} 涂层的析氢速率最低, 这与电化学中 Tafel 和 EIS 的测试结果一致。

2.3 涂层腐蚀或降解机理

经过析氢实验浸泡 180 h 后, 各组样品的宏观及微观形貌如图 11 所示。图 11 中对应点的元素组成如表 4 所示。从图 11a 可以看出, 镁合金 AZ31 基体表

面分布着较深的腐蚀裂纹和较多的腐蚀坑, 在所有样品中其腐蚀情况最为严重。由 Ca-P 涂层的腐蚀形貌 (图 11b) 可以很明显看出, Ca-P 涂层基本被破坏, 并且萌生了较多的裂纹和腐蚀坑。从图 11c 可以看出, Ca-P_{Glu} 涂层样品的周边出现了少量腐蚀坑, 同时伴有较深的腐蚀裂纹。从图 11d 可以看到, Ca-P_{Ala} 涂层的宏观形貌保持良好, 仅在边界处发现腐蚀痕迹, 出现了细微裂纹, 但涂层的形貌基本保持不变。从图 11e 可以观察到腐蚀裂纹和腐蚀坑, 表明 Ca-P_{Asp} 涂层遭到一定程度的破坏。从表 4 的结果来看, 降解产物主要为基体腐蚀的产物: Mg(OH)₂ 和钙磷产物。

经过析氢实验浸泡 180 h 后, 各组样品的 XRD 谱图如图 12 所示。随着浸泡时间的延长, 与浸泡前的图谱 (图 5) 相比, 涂层的变化主要表现为 CaHPO₄ 和 CDHA 峰的消失, HA 峰的减弱且大量减少, 这说明 Ca-P 涂层具有可降解性。

经过析氢实验浸泡 180 h 后, 各组样品的 FTIR 谱图如图 13 所示。与浸泡前的图谱 (图 6) 相比, N—H 和 C—N 的拉伸振动峰消失, 证明氨基酸涂层遭到破坏。同时, 在 1 055 cm⁻¹ 和 560 cm⁻¹ 处出现了 PO₄³⁻ 的拉伸振动峰, 在 2 370 cm⁻¹ 处出现的峰对应 H₂PO₄⁻ 的拉伸振动峰, 这表明浸泡后样品涂层的主要成分还是钙磷产物。从 FTIR 中也看到了 HPO₄²⁻ 的消失, 这说明 DCPD 消失, 与浸泡后样品的 EDS 和 XRD 相吻合。

表 3 EIS 拟合电化学数据
Tab.3 Electrochemical data fitted by EIS

Sample	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_1/(\Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_2/(\Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_3/(\Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_3	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
AZ31	78.47	1.96×10^{-5}	0.89	78.81	—	—	—	6.70×10^{-3}	0.97	32.24
Ca-P	70.05	1.42×10^{-5}	0.78	8.11×10^2	—	—	—	8.02×10^{-4}	0.99	3.96×10^2
Ca-P _{Ala}	79.9	6.30×10^{-8}	0.77	5.95×10^2	4.78×10^{-6}	0.59	7.38×10^3	1.20×10^{-5}	0.77	3.01×10^4
Ca-P _{Glu}	88.67	1.02×10^{-5}	0.76	1.85×10^3	4.48×10^{-4}	1	7.53×10^2	1.75×10^{-3}	0.87	3.98×10^2
Ca-P _{Asp}	87.6	2.32×10^{-8}	0.82	3.10×10^2	7.78×10^{-6}	0.61	9.34×10^3	2.83×10^{-5}	0.88	9.89×10^3

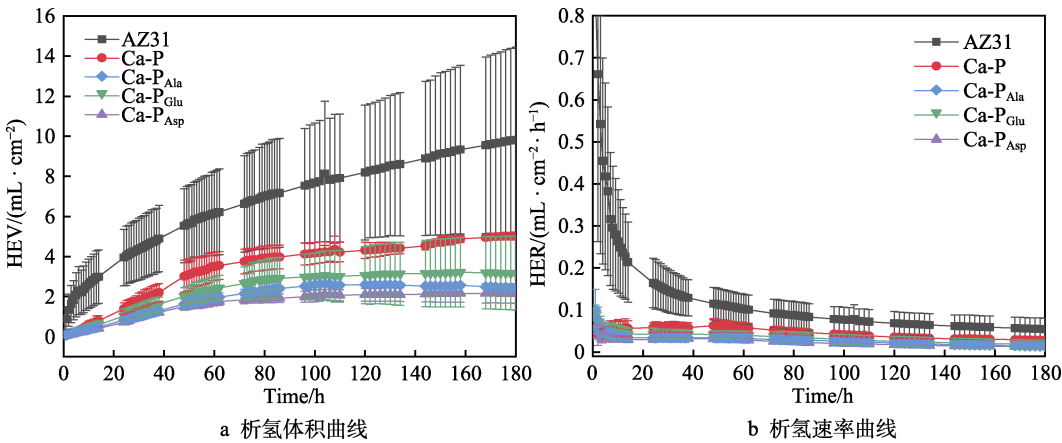


图 10 AZ31 镁合金基体及表面涂层的析氢曲线
Fig.10 Hydrogen evolution of AZ31 magnesium alloy and surface coatings: a) HEV; b) HER

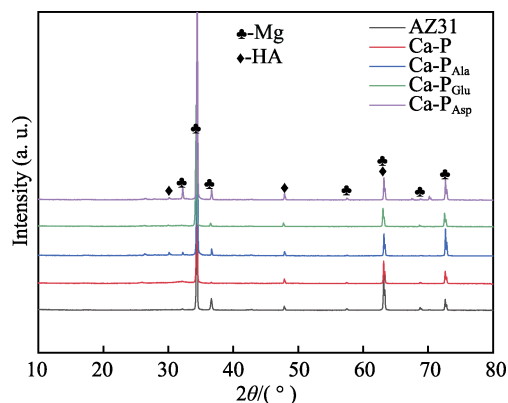


图 12 浸泡 180 h 后 AZ31 镁合金基体及表面涂层的 XRD 图像

Fig.12 XRD spectra of AZ31 magnesium alloy and coatings after immersion for 180 h

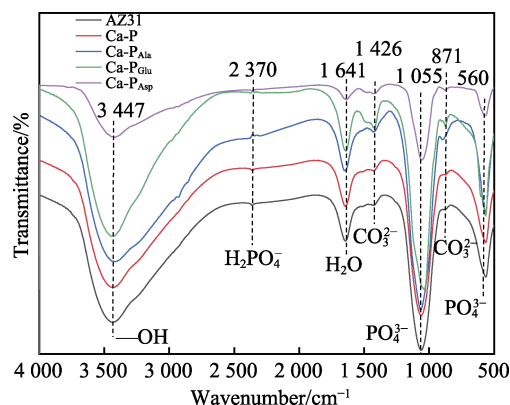


图 13 浸泡 180 h 后 AZ31 镁合金基体及表面涂层的 FTIR 图谱

Fig.13 FTIR spectra of AZ31 magnesium alloy and surface coatings after immersion for 180 h

3 讨论

3.1 氨基酸等电点对 Ca-P 膜厚和耐蚀性的影响

笔者课题组前期工作(图 14)显示, L-半胱氨酸(0.15 g/L, 等电点为 5.02)中的羧基和巯基($-\text{SH}$)可以快速吸附 Ca^{2+} , 加速 Ca-P 的成核, 细化 Ca-P 晶粒^[27]。12 mmol/L 苯丙氨酸、甲硫氨酸、天冬酰胺诱导 Ca-P 成膜的厚度和耐蚀性存在明显差异。这是因为它们的吸附成膜机制各不相同, 已证明苯丙氨酸苯环结构可在镁合金表面定向排列, 甲硫氨酸极性基团巯基($-\text{SH}$)与镁结合。天冬酰胺与苯丙氨酸和甲硫氨酸相比, 它具有较多的 N 原子吸附在镁合金表面, 因而天冬酰胺诱导 Ca-P_{Asn} 涂层的厚度最厚、耐蚀性最佳。

此次实验中, 5 mmol/L 的丙氨酸相较于同浓度的谷氨酸和天冬氨酸, 它具有更高的等电点(6.02),

其诱导的 Ca-P_{Ala} 涂层厚度最厚, 其 J_{corr} 相较于 Ca-P 涂层, 提高了 1 个数量级; 具有最大的 R_{ct} 值, 相较于 Ca-P 涂层, 增大了 2 个数量级。虽然几组氨基酸的浓度不同, 其诱导 Ca-P 涂层的厚度和耐蚀性能不同, 不能进行定量对比, 但从同种浓度氨基酸的结果来看, 具有更多的氨基和较高等电点的氨基酸诱导 Ca-P 涂层的耐蚀性更好。这是因为($-\alpha-\text{NH}_2$)氨基电子密度的增加, 可提高缓蚀效率^[34]。需要指出的是, Ca-P 涂层的耐蚀性与其厚度呈正相关, 这从图 14 中对 J_{corr} 和 R_{ct} 的比较中可明显看出。然而, L-半胱氨酸稍有不同, 虽然它诱导 Ca-P 涂层的厚度不及丙氨酸, 但是其耐蚀性得到较大提升, 这归因于其极性基团巯基的作用^[28]。

另外, 镁离子的作用还有待进一步研究。低的等电点导致腐蚀速率加快, 从而产生高的镁离子浓度。镁可抑制矿物相的相变结晶^[33]。文中采用氨基酸诱导的 Ca-P 涂层表面仅含有微量镁离子, 与笔者前期的工作一致^[27-28]。

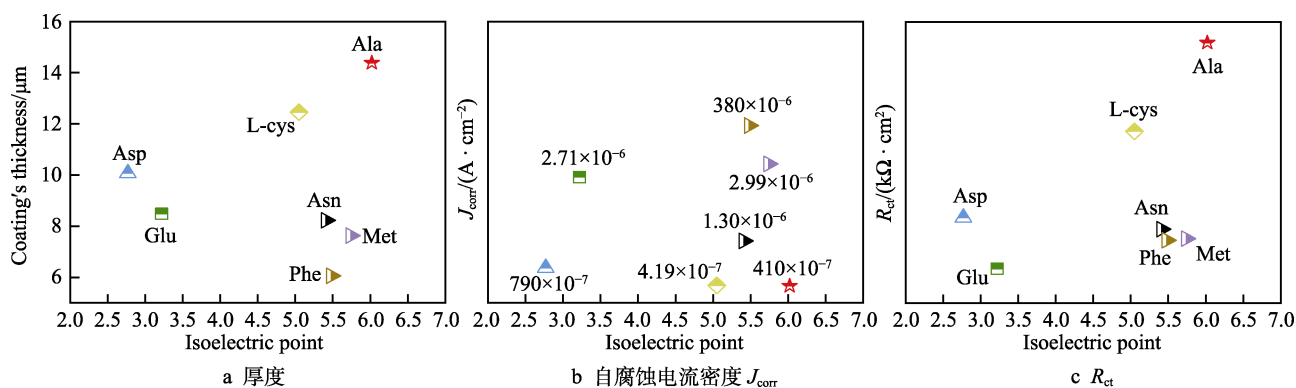


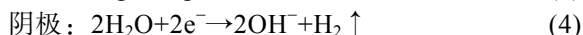
图 14 同样制备条件下 AZ31 合金表面等电点与氨基酸(L-半胱氨酸(L-cys)、苯丙氨酸(Phe)、甲硫氨酸(Met)、天冬酰胺(Asn)、丙氨酸(Ala)、谷氨酸(Glu)和天冬氨酸(Asp))诱导 Ca-P 涂层工作比较

Fig.14 Comparison of the (a) coating thickness, (b) J_{corr} , and (c) R_{ct} of amino acids (L-cysteine, phenylalanine, methionine, asparagine, glutamate, alanine, and aspartic acid)-induced Ca-P coatings on AZ31 alloy and coatings prepared at isoelectric points under the same conditions

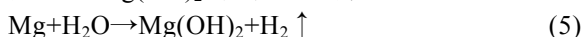
3.2 氨基酸诱导 Ca-P 成膜机理

3 种氨基酸的等电点都小于 7.0, 荷负电荷。亲水的负电荷羧基可以向金属的空轨道提供电子, 在镁表面阳极溶解区 (α -Mg) 与溶液形成 Mg^{2+} 离子螯合, 在金属表面形成稳定致密的化学吸附膜, 使金属表面与电解液隔开, 从而抑制镁合金的腐蚀。

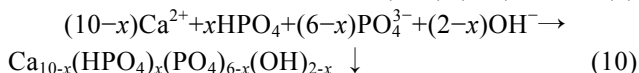
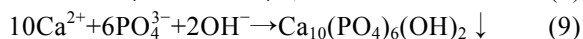
镁合金在溶液中会优先与水发生反应, 见式 (3) — (4)。



在镁合金发生腐蚀降解时, 一旦 $[Mg^{2+}]$ 过饱和, 会沉淀产生 $Mg(OH)_2$ 等腐蚀产物, 见式 (5)。



在制备涂层时, 溶液中的磷酸根离子等会发生电离, 并产生反应, 见式 (6) — (10)。



氨基酸诱导钙磷涂层的机理如图 15 所示。从图 15 可以看出, Mg 在溶液中电离出的 Mg^{2+} 与 H_2O 反应, 生成了 $Mg(OH)_2$, 并不断沉积在镁合金表面, 形成了保护层, 这可从 FI-TR 中 $Mg(OH)_2$ 的存在得知。同时, 溶液中的阴离子 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和阳离子 Ca^{2+} 等会相互吸引, 进而促进产物 DCPD 和 HA 不断沉积在镁合金表面, 形成致密且均匀的保护涂层。在氨基酸诱导过程中, 氨基酸分子活化, 产生带负电荷的羧基官能团, 捕捉溶液中的 Ca^{2+} 等金属离子, 并络合在基体表面, 增加了基体与溶液界面处的离子浓度, 促进了 Ca-P 形核的正向进程。研究表明, 在甘氨酸和谷氨酸存在下无定型磷酸钙转化为 HA 的过程中, 这些氨基酸从晶体内部排出^[35], 可以继续诱导 HA 的形成。

在钙磷产物的生长过程中, DCPD 作为羟基磷灰石的前驱体之一, 其生长方式为台阶生长, 属于表面扩散机制, 界面能为 $30 \sim 43 \text{ mJ/m}^2$ ^[30]。HA 不通过台阶生长, 而是通过许多二维晶核在晶体表面生长, 完成所谓多重成核控制, 其界面能为 $80 \sim 100 \text{ mJ/m}^2$ ^[33]。由此可见, DCPD 优先于 HA 在镁合金表面生成。在 DCPD 向 HA 的转变过程中, 氨基酸分子增加了 DCPD-液界面能, 降低了 DCPD 向 HA 相转变过程中的界面能。这意味着 DCPD 表面更加活跃和不稳定, 氨基酸促进了 DCPD 向 HA 的转变。HA- H_2O 体系(001)界面能为 0.4675 J/m^2 。当溶液中含有谷氨酸时, HA- H_2O /Glu 体系(001)界面能显著降至一半左右, 仅为 0.2373 J/m^2 , 而(100)/(010)晶面界面能的变化不大^[33]。

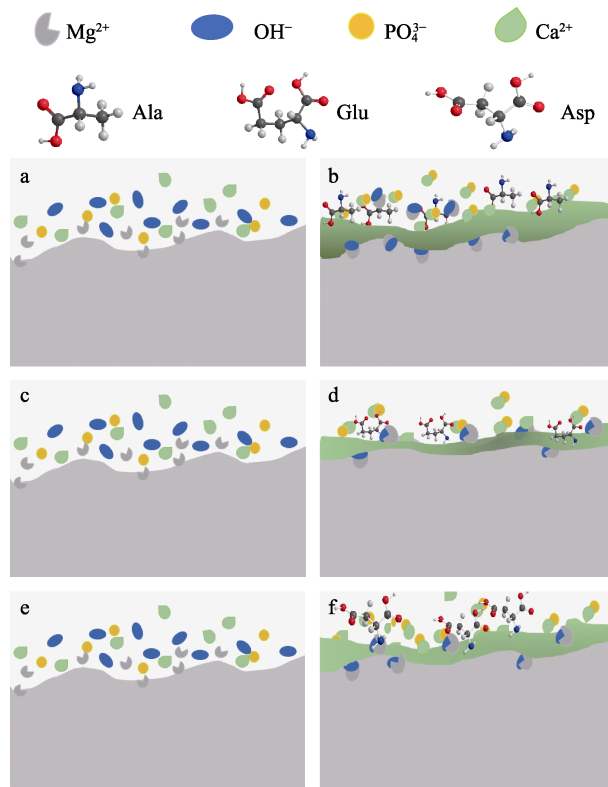


图 15 Ca- P_{Ala} (a—b)、Ca- P_{Glu} (c—d) 和 Ca- P_{Asp} (e—f) 涂层的形成机理

Fig.15 Formation mechanisms of Ca- P_{Ala} (a-b), Ca- P_{Glu} (c-d), and Ca- P_{Asp} (e-f) coatings

3.3 Ca-P 膜降解机制

从析氢、电化学和宏观腐蚀形貌可以看出, Ca-P 涂层提高了合金的耐蚀性, 并且氨基酸诱导的 Ca-P 涂层在浸泡腐蚀后的宏观形貌中未发生明显的破裂, 相较于 Ca-P 涂层具有更优异的耐蚀性。从 XRD 和 FTIR 中可以看出, 当样品在 Hank's 溶液浸泡过程中, DCPD 发生了溶解, 而 HA 仍有残留, 这主要是因为 DCPD 的 $K_{sp}=1 \times 10^{-7}$, HA 的 $K_{sp}=6.3 \times 10^{-59}$ 。HA 的 K_{sp} 小于 DCPD 的, 即 HA 的溶解度低于 DCPD 的。另外, DCPD 表面因镁离子的影响, 比 HA 更加活跃且不稳定^[30]。当 Ca-P 涂层浸泡在 Hank's 溶液中, DCPD 优先发生溶解。随着腐蚀的进行, 膜层发生裂纹, 镁基体发生降解, 产生 $Mg(OH)_2$ 。这可从腐蚀后较腐蚀前的 FTIR 图谱中 O—H 的伸缩振动峰变强、变宽和 EDS 中镁含量变高得知。

4 结论

采用低温水浴法成功制备了钙磷涂层及氨基酸 Ca-P 涂层, 研究了 3 种具有代表性氨基酸对镁合金 AZ31 钙磷涂层耐蚀性的影响, 得到如下结论。

1) 氨基酸诱导的 Ca-P 涂层的主要组成物相为 DCPD、HA 和 CDHA。氨基酸的加入显著改善了涂层微观形貌的均匀性和完整性, 并且增大了 Ca-P 涂

层的厚度和结合力。相较于谷氨酸和天冬氨酸, 丙氨酸诱导的 Ca-P 涂层厚度 ($14.39 \mu\text{m} \pm 0.96 \mu\text{m}$) 增加了 70%, 致密性改善最为明显。

2) 析氢、极化曲线和 EIS 结果表明, Ca-P_{Glu/Ala/Asp} 涂层在不同程度上提高了镁合金 AZ31 的耐蚀性能, 这取决于它们等电点的高低。其中, 等电点最高的丙氨酸提高 Ca-P 涂层耐蚀性的效果最佳, 其腐蚀电流密度 ($3.70 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) 相较于无氨基酸的 Ca-P 涂层, 降低了 2 个数量级。

3) 氨基酸的引入可以降低 Ca-P 产物形核长大的固液界面能, 促进 Ca-P 涂层的生成。氨基酸通过化学和静电吸附作用及分子识别, 促进了 Ca-P 的成核和长大。丙氨酸与其他 2 种氨基酸相比, 其短链状结构更容易与 Ca^{2+} 结合, 提出了氨基酸诱导 Ca-P 涂层的矿化成膜机制, 同时讨论了其降解机制。

参考文献:

- [1] 曾荣昌, 崔蓝月, 柯伟. 医用镁合金: 成分、组织及腐蚀[J]. 金属学报, 2018, 54(9): 1215-1235.
ZENG Rong-chang, CUI Lan-yue, KE Wei. Biomedical Magnesium Alloys: Composition, Microstructure and Corrosion[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2018, 54(9): 1215-1235.
- [2] ZHENG Tian-xu, HU Yao-bo, PAN Fu-sheng, et al. Fabrication of Corrosion-Resistant Superhydrophobic Coating on Magnesium Alloy by One-Step Electrodeposition Method[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7(2): 193-202.
- [3] SONG Ying-wei, SHAN Da-yong, CHEN Rong-shi, et al. Effect of Second Phases on the Corrosion Behaviour of Wrought Mg-Zn-Y-Zr Alloy[J]. Corrosion Science, 2010, 52(5): 1830-1837.
- [4] THOMAZ T R, WEBER C R, PELEGRINI T, et al. The Negative Difference Effect of Magnesium and of the AZ91 Alloy in Chloride and Stannate-Containing Solutions[J]. Corrosion Science, 2010, 52(7): 2235-2243.
- [5] 郑玉峰, 杨宏韬. 血管支架用可降解金属研究进展[J]. 金属学报, 2017, 53(10): 1227-1237.
ZHENG Yu-feng, YANG Hong-tao. Research Progress in Biodegradable Metals for Stent Application[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(10): 1227-1237.
- [6] 曾荣昌, 孔令鸿, 陈君, 等. 医用镁合金表面改性研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(1): 35-43.
ZENG Rong-chang, KONG Ling-hong, CHEN Jun, et al. Research Progress on Surface Modification of Magnesium Alloys for Medical Applications[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(1): 35-43.
- [7] 李峰, 殷正正, 张芬, 等. 生物医用金属表面水滑石涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 1-12.
LI Feng, YIN Zheng-zheng, ZHANG Fen, et al. Research Advances of Layered Double Hydroxides Coatings on Biomedical Metals[J]. Surface Technology, 2021, 50(2): 1-12.
- [8] LI Chang-yang, FAN Xiao-li, CUI Lan-yue, et al. Corrosion Resistance and Electrical Conductivity of a Nano ATO-Doped MAO/Methyltrimethoxysilane Composite Coating on Magnesium Alloy AZ31[J]. Corrosion Science, 2020, 168: 108570.
- [9] ZHAO Yan-bin, CHEN Xue-yang, LI Shuo-qi, et al. Corrosion Resistance and Drug Release Profile of Gentamicin-Loaded Polyelectrolyte Multilayers on Magnesium Alloys: Effects of Heat Treatment[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 547: 309-317.
- [10] CUI Lan-yue, FANG Xiao-hui, CAO Wei, et al. In Vitro Corrosion Resistance of a Layer-by-Layer Assembled DNA Coating on Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2018, 457: 49-58.
- [11] 田景睿, 李慧, 邹玉红, 等. 医用镁合金表面肝素/蒙脱石涂层耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 66-73.
TIAN Jing-rui, LI Hui, ZOU Yu-hong, et al. Corrosion Resistance of Heparin/Montmorillonite Coating on Biomedical Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2021, 50(2): 66-73.
- [12] ZENG Rong-chang, CUI Lan-yue, JIANG Ke, et al. In Vitro Corrosion and Cytocompatibility of a Microarc Oxidation Coating and Poly(L-Lactic Acid) Composite Coating on Mg-1Li-1Ca Alloy for Orthopedic Implants[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(15): 10014-10028.
- [13] QUAN Liang, GE Shu-ping, LIU Chen-yu, et al. Impact of a Bioactive Drug Coating on the Biocompatibility of Magnesium Alloys[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(14): 6051-6064.
- [14] TAYYABA Q, SHAHZAD M, KHAN M, et al. The Influence of Electrophoretic Deposition of HA on Mg-Zn-Zr Alloy on Its In-Vitro Degradation Behaviour in the Ringer's Solution[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 375: 197-204.
- [15] CHAHARMAHALI R, FATTAH-ALHOSSEINI A, BABAEI K. Surface Characterization and Corrosion Behavior of Calcium Phosphate (Ca-P) Base Composite Layer on Mg and Its Alloys Using Plasma Electrolytic Oxidation (PEO): A Review[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(1): 21-40.
- [16] WANG Li-yuan, XIAO Xi-mei, LIU En-yang, et al. Fabrication of Superhydrophobic Needle-Like Ca-P Coating with Anti-Fouling and Anti-Corrosion Properties on AZ31 Magnesium Alloy[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 620: 126568.
- [17] MENDOLIA I, ZANCA C, GANCI F, et al. Calcium Phosphate/Polyvinyl Acetate Coatings on SS304 via Galvanic Co-Deposition for Orthopedic Implant Applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 408: 126771.
- [18] ZHANG Ai-meng, LENIN P, ZENG Rong-chang, et al.

- Advances in Hydroxyapatite Coatings on Biodegradable Magnesium and Its Alloys[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10(5): 1154-1170.
- [19] LI Xia, WENG Zheng-yang, YUAN Wei, et al. Corrosion Resistance of Dicalcium Phosphate Dihydrate/Poly (Lactic-Co-Glycolic Acid) Hybrid Coating on AZ31 Magnesium Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2016, 102: 209-221.
- [20] WEN Cui-lian, GUAN Shao-kang, PENG Li, et al. Characterization and Degradation Behavior of AZ31 Alloy Surface Modified by Bone-Like Hydroxyapatite for Implant Applications[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(13/14): 6433-6438.
- [21] WANG Huan-xin, ZHU Shi-jie, WANG Li-guo, et al. Formation Mechanism of Ca-Deficient Hydroxyapatite Coating on Mg-Zn-Ca Alloy for Orthopaedic Implant[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 307: 92-100.
- [22] YANG Jun-jie, LU Xiao-peng, BLAWERT C, et al. Microstructure and Corrosion Behavior of Ca/P Coatings Prepared on Magnesium by Plasma Electrolytic Oxidation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 319: 359-369.
- [23] LI Ling-yu, CUI Lan-yue, LIU Bin, et al. Corrosion Resistance of Glucose-Induced Hydrothermal Calcium Phosphate Coating on Pure Magnesium[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465: 1066-1077.
- [24] ZENG Rong-chang, QI Wei-chen, CUI Hong-zhi, et al. In Vitro Corrosion of As-Extruded Mg-Ca Alloys—The Influence of Ca Concentration[J]. *Corrosion Science*, 2015, 96: 23-31.
- [25] WANG Xue-mei, LU Guan-jie, CUI Lan-yue, et al. In Vitro Degradation and Biocompatibility of Vitamin C Loaded Ca-P Coating on a Magnesium Alloy for Bioimplant Applications[J]. *Corrosion Communications*, 2022, 6: 16-28.
- [26] WANG Yu, DING Bao-hua, GAO Shi-yu, et al. *In Vitro* Corrosion of Pure Mg in Phosphate Buffer Solution—Influences of Isoelectric Point and Molecular Structure of Amino Acids[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, 105: 110042.
- [27] FAN Xiao-li, LI Chang-yang, WANG Yu-bo, et al. Corrosion Resistance of an Amino Acid-Bioinspired Calcium Phosphate Coating on Magnesium Alloy AZ31[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 49: 224-235.
- [28] 王雪梅, 殷正正, 于晓彤, 等. AZ31 镁合金表面苯丙氨酸、甲硫氨酸和天冬酰胺诱导 Ca-P 涂层耐蚀性能比较[J]. *金属学报*, 2021, 57(10): 1258-1271.
- WANG Xue-mei, YIN Zheng-zheng, YU Xiao-tong, et al. Comparison of Corrosion Resistance of Phenylalanine, Methionine, and Asparagine-Induced Ca-P Coatings on AZ31 Magnesium Alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2021, 57(10): 1258-1271.
- [29] WANG Xue-mei, FAN Xiao-li, ZENG Mei-qi, et al. In Vitro Degradation Resistance of Glucose and L-Cysteine-Bioinspired Schiff-Base Anodic Ca-P Coating on AZ31 Magnesium Alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32(5): 1485-1500.
- [30] 崔福斋. 生物矿化[M]. 2 版. 北京: 清华大学出版社, 2012: 54-100.
- CUI Fu-zhai. *Biom mineralization*[M]. 2nd ed. Beijing: Tsinghua University Press, 2012: 54-100.
- [31] SCURRIA A, SCOLARO C, SFAMENI S, et al. Towards AquaSun Practical Utilization: Strong Adhesion and Lack of Ecotoxicity of Solar-Driven Antifouling Sol-Gel Coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 165: 106771.
- [32] DREVET R, LEMELLE A, UNTEREINER V, et al. Morphological Modifications of Electrodeposited Calcium Phosphate Coatings under Amino Acids Effect[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 268: 343-348.
- [33] LIU Ping, WANG Jia-min, YU Xiao-tong, et al. Corrosion Resistance of Bioinspired DNA-Induced Ca-P Coating on Biodegradable Magnesium Alloy[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2019, 7(1): 144-154.
- [34] MEI Di, LAMAKA S V, FEILER C, et al. The Effect of Small-Molecule Bio-Relevant Organic Components at Low Concentration on the Corrosion of Commercially Pure Mg and Mg-0.8Ca Alloy: An Overall Perspective[J]. *Corrosion Science*, 2019, 153: 258-271.
- [35] TAO Jin-hui, PAN Hai-hua, ZENG Yao-wu, et al. Roles of Amorphous Calcium Phosphate and Biological Additives in the Assembly of Hydroxyapatite Nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(47): 13410-13418.

责任编辑: 彭颀