

# 镁合金表面 DCPD 涂层的制备 及其界面结合机制研究

李沛<sup>1</sup>, 李志<sup>1\*</sup>, 杨建成<sup>1</sup>, 袁静<sup>2</sup>

(1. 青海省人民医院骨科二病区, 西宁 810007;  
2. 青海民族大学 物理与电子信息工程学院, 西宁 810007)

**摘要:** **目的** 研究  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (DCPD) 与 Mg 的界面结合机制, 以提高 DCPD 在镁合金表面的界面结合强度。**方法** 利用电镀法在 AZ31 镁合金表面制备 DCPD 涂层, 采用 SEM、XRD、XPS 等对涂层形貌及结构进行表征。同时, 运用分子动力学模拟 (MD) 对 DCPD 在 Mg 表面形成机制进行研究, 通过统计界面层中不同组分的径向分布函数、密度分布、均力势、总能量等的变化, 揭示 DCPD/Mg 的界面结合能、结合位点及结合方式。**结果** 通过电镀法形成的 DCPD 涂层形貌为致密的荷花瓣状晶体, 主要成分为  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。模拟结果表明,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的 4 个晶面 (010)、(-120)、(11-1)、(111)、(-120) 与 Mg 的结合能最强 (163.63 kJ/mol)。其中起“铆钉”作用的基团是  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 结合位点主要为 O 与 Mg, 即  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  通过静电作用及范德华力与 Mg 形成  $\text{Mg-HPO}_4^{2-}$  和  $\text{Mg-H}_2\text{O}$  偶极对。研究发现, 形成的偶极对中  $\text{HPO}_4^{2-}$  及  $\text{H}_2\text{O}$  的配位数分别为 0.75 和 1.16,  $\text{Mg-H}_2\text{O}$  的解离能更大, 结构更稳定。**结论** 提出改善 DCPD/Mg 结合强度的方法, 电镀前可将镁合金置于  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  溶液中浸泡片刻, 促进  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (-120) 晶面的形成。

**关键词:** 镁合金; DCPD 涂层; 界面结合能; 界面结合位点; 分子动力学模拟

中图分类号: TG174 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)04-0193-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.04.018

## Preparation of DCPD Coating on Magnesium Alloy and Its Interface Bonding Mechanism

LI Pei<sup>1</sup>, LI Zhi<sup>1\*</sup>, YANG Jiancheng<sup>1</sup>, YUAN Jing<sup>2</sup>

(1. Second Ward of Orthopedics, Qinghai Provincial People's Hospital, Xining 810017, China;  
2. School of Physics and Electronic Information Engineering, Qinghai Minzu University, Xining 810007, China)

**ABSTRACT:** To improve the bonding force of the  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (DCPD) coating on magnesium alloys, the work aims to propose an approach for synthesizing calcium phosphate coating on the surface of magnesium alloy via electroplating. The morphology, microstructure, and interface bonding of the calcium phosphate coating were characterized by a combination of different characterization techniques (SEM, XRD and XPS) and molecular dynamics simulation (MD). The formation of

收稿日期: 2023-01-12; 修订日期: 2023-05-05

Received: 2023-01-12; Revised: 2023-05-05

基金项目: 青海省卫生健康委员会指导性计划课题 (2021-wjzdx-33); 中国科学院西部之光人才培养计划“西部青年学者项目”

Fund: Supported by the Guiding Plan of Qinghai Provincial Health Commission (2021-wjzdx-33); West Light Talent Training Program of Chinese Academy of Sciences "West Young Scholars Program"

引文格式: 李沛, 李志, 杨建成, 等. 镁合金表面 DCPD 涂层的制备及其界面结合机制研究[J]. 表面技术, 2024, 53(4): 193-199.

LI Pei, LI Zhi, YANG Jiancheng, et al. Preparation of DCPD Coating on Magnesium Alloy and Its Interface Bonding Mechanism[J]. Surface Technology, 2024, 53(4): 193-199.

\*通信作者 (Corresponding author)

lotus-shape-like calcium phosphate coating, namely its main component, was  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . MD simulation was used to analyze the interfacial morphology, radial distribution function (RDF), the potential of mean force (PMF), total energy, interface bonding energy, and relative concentration. The interface bonding energy, mutual bonding site, change in interface structure, and micro bonding mechanism between Mg and DCPD coating were further investigated. The main conclusions included three aspects: (1) Among the four common crystal planes of the DCPD coating, namely layer (010), layer (-120), layer (11-1), and layer (111), the layer (-120) had the strongest interface bonding force with Mg (001), which was 39.09 kcal/mol; (2) The main components of  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  could be simply divided into  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . Among them, the relative contents of  $\text{HPO}_4^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in the interface layer were higher, indicating that the groups acting as "rivet groups" in the two-phase interface layer were  $\text{HPO}_4^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  groups. The bonding sites were mainly effective interactions between O and Mg atoms. In other words,  $\text{HPO}_4^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  groups could form Mg- $\text{HPO}_4^{2-}$  and Mg- $\text{H}_2\text{O}$  dipole pairs with Mg through electrostatic interaction and Van der Waals force; (3) The coordination number of Mg- $\text{HPO}_4^{2-}$  and Mg- $\text{H}_2\text{O}$  dipole pairs were 0.75 and 1.16, respectively, and their molar ratio was close to 1:1. Thus, one Mg atom on the DCPD/Mg interface was closely bound with one  $\text{HPO}_4^{2-}$  or one  $\text{H}_2\text{O}$ . The coordination number of Mg- $\text{H}_2\text{O}$  dipole pair might be larger due to its higher concentration in the DCPD coating; (4) Compared with Mg- $\text{HPO}_4^{2-}$  dipole pairs, there were more  $\text{H}_2\text{O}$  molecules closely bound to Mg atom, forming Mg- $\text{H}_2\text{O}$  dipole pairs, and its dissociation energy (4.23 kJ/mol) was also higher than that of Mg- $\text{HPO}_4^{2-}$  (2.85 kJ/mol). The reason for its higher dissociation energy might be due to the volume of  $\text{H}_2\text{O}$  smaller than that of  $\text{HPO}_4^{2-}$ , which was easy to rotate in the lattice, thus forming a more stable bonding with Mg. Furthermore, based on the above research, two feasible schemes are proposed to improve the interface bonding energy of DCPD coating and magnesium alloy. The magnesium alloy surface is pretreated before electroplating. Specifically, the magnesium alloy is immersed in  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  solution for a period, so that the  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{HPO}_4^{2-}$  groups can better bond with the Mg substrate, thus improving the bonding force of the Mg substrate and DCPD coating interface.

**KEY WORDS:** magnesium alloy; DCPD coating; bonding energy; interface bonding; molecular dynamics simulation

镁及镁合金因具有与人骨相似的密度和弹性模量, 且具有优良的生物相容性和可降解性, 可作为新型可降解骨植入材料而受到国内外学者的广泛关注<sup>[1-2]</sup>。然而, 在实际应用中镁合金的腐蚀速度很快, 导致其在骨组织愈合期间过早失去机械强度, 无法满足服役要求<sup>[3-4]</sup>。因此, 镁合金作为医用材料还需增强其耐蚀性能。

$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (DCPD) 具有与天然骨中无机相类似的组成和结构, 具有良好的生物相容性和骨诱导作用<sup>[5-7]</sup>。近年来, 研究人员发现在镁合金表面制备 Ca-P 涂层可以提高其耐蚀性能和生物相容性<sup>[8-10]</sup>。Liu 等<sup>[11]</sup>利用电化学沉积法在微弧氧化镁表面构建 Ca-P 涂层, 证实涂层的引入能有效降低基底的腐蚀速率, 且外层的 Ca-P 涂层具有生物活性, 对细胞增殖具有促进作用。Hu<sup>[12]</sup>等在镁合金表面沉积 DCPD 涂层, 有效延缓了镁合金在模拟体液中的腐蚀速率。朱明等<sup>[13]</sup>研究了沉积时间对 DCPD 形貌及耐腐蚀性能的影响, 提出镁基体在沉积时间 3 h 时涂层性能最佳, 其腐蚀电位正向移动 180 mV, 腐蚀电流密度降低 3 个数量级。尽管目前针对 DCPD 涂层已经开展了相关研究, 但是现有工作大多集中在对涂层组成的调控及腐蚀性能评价等领域, 针对 Mg/DCPD 界面上的结合方式、作用位点、结合能等微观界面结合机制的研究较少, 但该研究对提升 DCPD 涂层界面结合力、

致密度具有重要意义。

近年来, 分子动力学模拟 (MD) 已成为研究金属/无机涂层复合体系结构、性能及其界面结合方式等问题的有效方法<sup>[14-16]</sup>。Zhang 等<sup>[17]</sup>采用 MD 模拟研究了牛血清蛋白在镁合金表面的吸附行为, 研究发现其吸附作用主要归因于牛血清蛋白上带有负电荷的 O 与  $\text{Mg}^{2+}$  之间的静电作用。Wang 等<sup>[18]</sup>采用 MD 模拟研究了蛋白质在羟基磷灰石的不同晶面上 Ca、P 的吸附行为。Ruiz Hernandez 等<sup>[19]</sup>采用 MD 模拟研究了生物相容性磷酸盐在玻璃表面的结构变化, 以及其对玻璃表面溶解度和生物活性的影响。

基于此, 本文拟采用实验方法与 MD 模拟相结合的手段, 对 DCPD 涂层的形貌、结构及其微观界面结合机制进行研究, 对提高涂层的结合力具有理论指导意义。

## 1 试验

### 1.1 DCPD 涂层的制备

采用 AZ31B 镁合金为基底材料, 尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm。镁合金基体用砂纸打磨至表面无明显划痕, 使用蒸馏水及无水乙醇进行反复冲洗, 放入烘箱干燥备用。电镀涂层的电解质由  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (6.901 7 g) 和  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (23.616 4 g) 组成,

将其配制成 1 L 的溶液, 采用过氧化氢调节 pH 至 5 左右。在电沉积过程中, 采用三电极体系, 其中铂片为阳极, 镁合金为阴极, 饱和甘汞电极为参比电极。采用电化学工作站 (Autolab 302), 设定电镀时间为 1 h, 电压为 2 V, 温度为 50 ℃。

1.2 DCPD 涂层分子动力学模拟

由 XRD 数据可知, 上述制备的涂层为  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (单斜晶体, 晶胞参数  $5.837 \text{ \AA} \times 15.192 \text{ \AA} \times 6.265 \text{ \AA}$ ,  $90.0^\circ \times 116.47^\circ \times 90.0^\circ$ )<sup>[20-21]</sup>。模型构建以此为据, 其晶胞的原子结构模拟如图 1a 所示 (绿球为 Mg, 红球为 O, 深蓝色球为 Ca, 浅蓝色为 P)。Abbona 等<sup>[22]</sup>的研究显示, 在  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体中最常见的晶体形式是 (010)、(-120)、(11-1) 及 (111)。在 MD 模拟中选择上述 4 个晶面作为研究对象, 进一步对  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体进行晶面切割, 分别建立

(010)、(-120)、(11-1) 及 (111) 晶面 (图 1b~e)。构建六方金属镁的晶胞 (图 1f), 选择 Mg (001) 晶面为结合界面。为了使  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的不同晶面与 Mg (001) 形成晶格匹配, 对  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及 Mg (001) 不同晶面进行晶格参数调整及超胞处理, 构建  $\text{layer}_{(010)}$ 、 $\text{layer}_{(111)}$ 、 $\text{layer}_{(11-1)}$  及  $\text{layer}_{(-120)}$ , 如图 1g~j 所示。

在 MD 模拟中所有的优化处理及动力学平衡均选择 Consistent Valence Force Field (CVFF 力场), 使用 Ewald 和 Atom-based 算法计算体系中的范德华力和库仑力作用。所有初始构建的模型首先进行 Smart 结构优化, 进行 50 000 步的迭代以获得全局最小能量结构。进一步选取优化后的模型进行动力学平衡。采用 NVT 系综, 模拟温度 298 K, 选择 Nose 控温法<sup>[23]</sup>, 设定时间步长为 1 fs, 模拟时长 10 ns。在模拟体系中各组分含量及模拟体系的大小如表 1 所示。

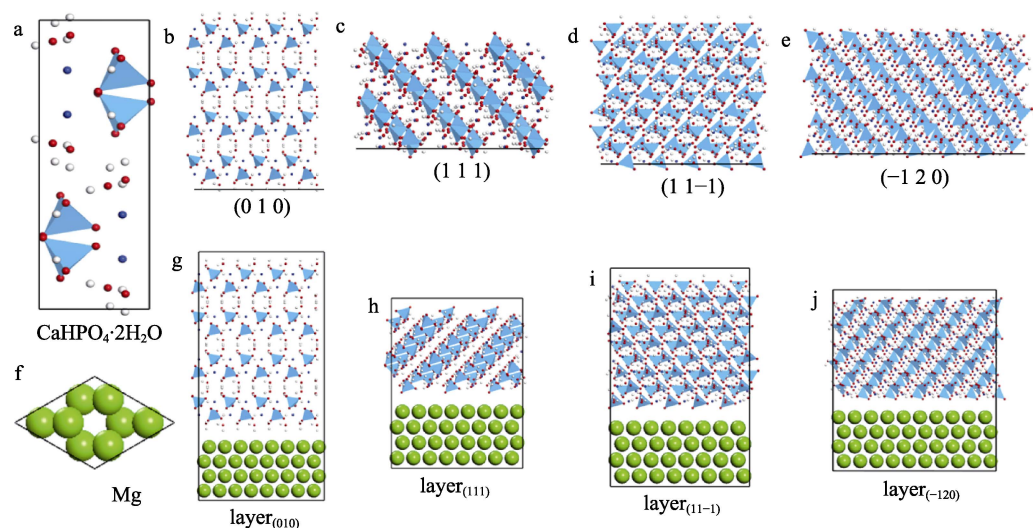


图 1  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的晶胞结构、晶面结构及其 DCPD/Mg 复合体系结构示意图  
Fig.1 Schematic diagram of the cell structure and crystal surface structure of DCPD and its corresponding DCPD/Mg composite system

表 1 MD 模拟体系的组成及模型尺寸  
Tab.1 Composition and model size of MD simulation system

Systems	Mg/Number	Ca/Number	HPO <sub>4</sub> /Number	Water/Number	$L_x/\text{\AA}$	$L_y/\text{\AA}$	$L_z/\text{\AA}$
Laye <sub>(010)</sub>	240	128	128	256	22.30	22.86	44.32
Laye <sub>(111)</sub>	240	48	48	91	22.12	22.06	28.70
Laye <sub>(11-1)</sub>	240	80	80	158	22.55	22.38	35.56
Laye <sub>(-120)</sub>	300	96	96	192	28.97	22.66	32.23

2 结果及分析

2.1 DCPD 涂层的形貌及结构

采用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi Regulus8100) 及其附带的能谱仪 (EDS) 对涂层的形貌及元素组成进行研究, 如图 2 所示。AZ31 镁合金表面制备的涂

层为致密的荷花瓣状晶体形貌, 晶体长轴方向大多平行于 Mg 表面, 晶体长度为  $(156.4 \pm 14.8) \mu\text{m}$ , 厚度均匀性较差为  $(8.4 \pm 4.1) \mu\text{m}$ , 晶体之间也存在许多孔隙 (图 2)。通过 EDS 分析, 该涂层表面主要包含 P、Ca、O、C 及 Mg 元素, 其中 P、Ca、O 的含量远大于 Mg 及 C 的含量, 说明电镀后的涂层主要是由 P、Ca、O 组成的。

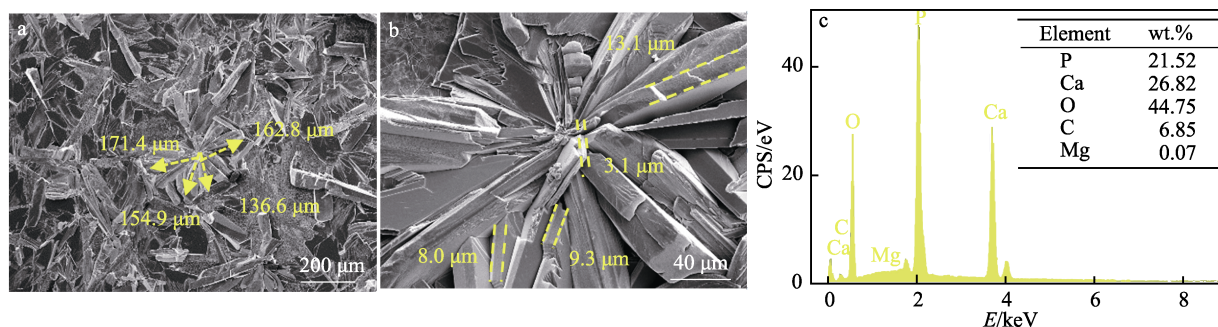


图2 AZ31 镁合金表面 Ca-P 涂层的 SEM 形貌及其元素分布

Fig.2 SEM morphology and element distribution of Ca-P coating on AZ31 magnesium alloy surface

采用 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert PRO MPD,  $\lambda=0.154\text{ nm}$ ) 对涂层进行结构分析。经过与标准卡片对照, 合成的涂层与透钙磷石 (DCPD) 的晶型结构更加吻合, 其中位于  $11.6^\circ$ 、 $20.9^\circ$ 、 $23.4^\circ$ 、 $29.18^\circ$ 、 $34.27^\circ$ 、 $36.62^\circ$ 、 $47.90^\circ$  的特征峰为 DCPD 的 (020)、(021)、(040)、(041)、 $(-221)$ 、(220) 及 (080) 的晶格衍射特征峰<sup>[24]</sup>。此外, 该涂层中依然存在很多杂峰, 且峰形与峰强相较于标准卡片仍有一些不同, 说明在制备的涂层中可能还有少量羟基磷灰石等成分存在。

采用 X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB 250 XI) 对涂层外层元素的化学状态进行研究。涂层表面主要含有 P、Ca、O、Mg 等元素, 其中 Ca、P 元素

的原子数分数分别为 10.5% 及 9.7%, 其含量之比约为 1.08, 接近 DCPD 中 Ca/P 的含量比。Ca 2p 的光谱包含 2 个峰值, 分别为 Ca 2p<sub>3/2</sub> (346.9 eV) 及 Ca 2p<sub>1/2</sub> (350.5 eV)<sup>[25]</sup>, 归属于  $\text{Ca}^{2+}$  的特征峰。O 1s 的精细峰包含 O—P 结合峰 (530.8 eV) 及 O—H 结合峰 (532.2 eV), 这 2 个峰面积的占比分别为 68.6% 及 31.4%, 这与  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中含氧官能团上 O 原子的含量基本一致 (2:1)。结合 XRD 与 XPS 的数据, 该涂层的主要成分为 DCPD。

## 2.2 DCPD 与 Mg 的界面结合能

采用 MD 模拟对 DCPD 涂层与 Mg 的界面结合机制进行研究。选择 Mg (001) 面为反应面, 在其上方

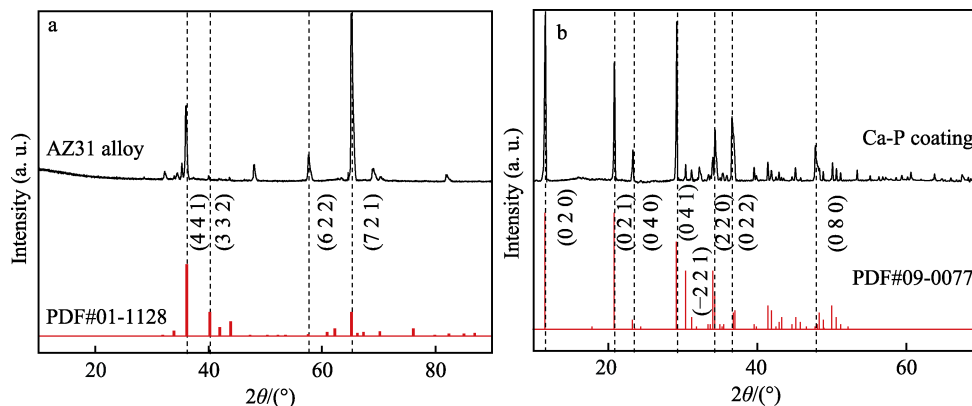


图3 镁合金及其表面防护涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD spectra of AZ31 alloy and its corresponding Ca-P coating

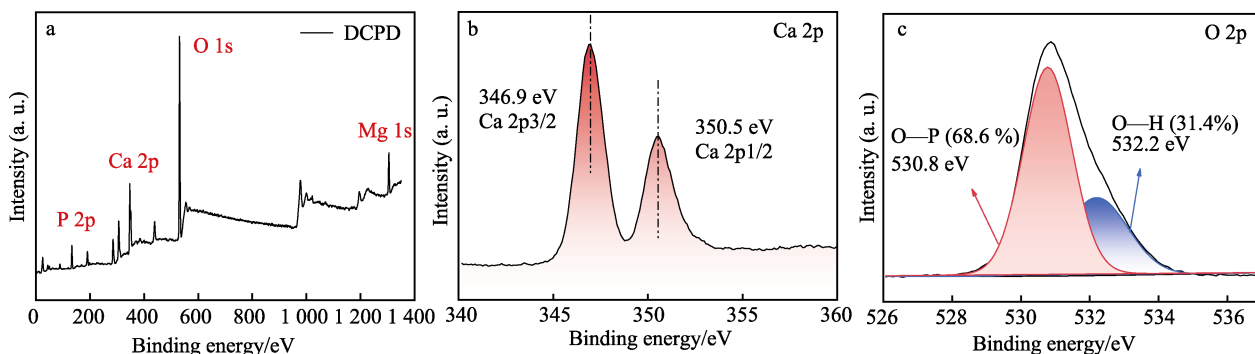


图4 DCPD 的 XPS 图全谱及其 Ca 2p 和 O 2p 精细谱

Fig.4 XPS spectrum and Ca 2p, O 2p high-resolution spectrum of DCPD.



分别构建  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的 (010)、(11-1)、(111) 及 (-120) 晶面。 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的不同晶面与 Mg 的结合强度通过结合能 ( $\Delta E_{\text{bonding}}$ ) 来表征, 计算公式如下<sup>[26]</sup>:

$$\Delta E_{\text{bonding}} = E_{\text{Mg/DCPD}} - E_{\text{Mg}} - E_{\text{DCPD}} \quad (1)$$

式中:  $E_{\text{Mg/DCPD}}$  代表 Mg/DCPD 达到稳定状态时体系的总能量;  $E_{\text{Mg}}$  代表稳定状态下 Mg 的总能量;  $E_{\text{DCPD}}$  代表稳定状态下 DCPD 涂层的总能量。若计算的  $\Delta E_{\text{bonding}}$  为负值, 说明两相界面有一定的结合能力, 且  $\Delta E_{\text{bonding}}$  的绝对值越大, 界面结合力越强。图 5 为 DCPD (010)、(11-1)、(111) 及 (-120) 与 Mg (001) 的结合能及其平衡后的微观结构 (图 5 中绿球为 Mg, 红球为 O, 深蓝色球为 Ca, 浅蓝色为 P)。结果表明, Mg 与 DCPD 不同晶面的界面结合能均为负值, 结合能从大到小为  $\Delta E_{\text{layer}(-120)} > \Delta E_{\text{layer}(11-1)} > \Delta E_{\text{layer}(010)} > \Delta E_{\text{layer}(111)}$ , 这说明 DCPD 与 Mg 的界面结合是自发的过程, 其中 DCPD (-120) 的结合能最大 (163.63 kJ/mol)。

以界面结合能最大和最小的  $\text{layer}_{(-120)}$ 、 $\text{layer}_{(111)}$  体系为研究对象, 探讨界面结合中起主要作用的“铆钉”基团。 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  结构中包含  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  及  $\text{H}_2\text{O}$ 。图 6a~b 为 MD 模拟前后  $\text{layer}_{(-120)}$  及  $\text{layer}_{(111)}$

中 Mg、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  及  $\text{H}_2\text{O}$  沿着 Z 轴方向 (001) 的浓度分布。模拟前  $\text{layer}_{(-120)}$  和  $\text{layer}_{(111)}$  明显分为 Mg 及 DCPD, 两相之间有明显分界, 而在模拟过程中 Mg 与 DCPD 相互穿插形成了明显的界面层 (如图 6 中灰色所示)。图 6c~d 为平衡后  $\text{layer}_{(-120)}$  和  $\text{layer}_{(111)}$  界面层中 Mg、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  及  $\text{H}_2\text{O}$  的浓度分布。研究发现界面相中  $\text{HPO}_4^{2-}$  的分布最多, 其次为  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  的分布最少。因此, DCPD 中的“铆钉”基团主要为  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。相比较于  $\text{layer}_{(111)}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  在  $\text{layer}_{(-120)}$  的界面层中分布更多, 说明“铆钉”基团与 Mg 的稳定结合赋予  $\text{layer}_{(-120)}$  更强的结合力。

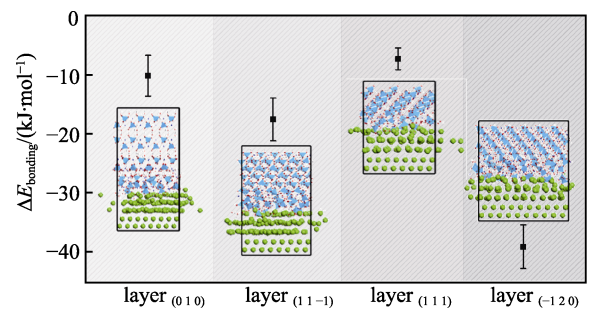


图 5 Mg/DCPD 的界面结合能及其微观结构  
Fig.5  $\Delta E_{\text{bonding}}$  of Mg/DCPD and its corresponding microstructure

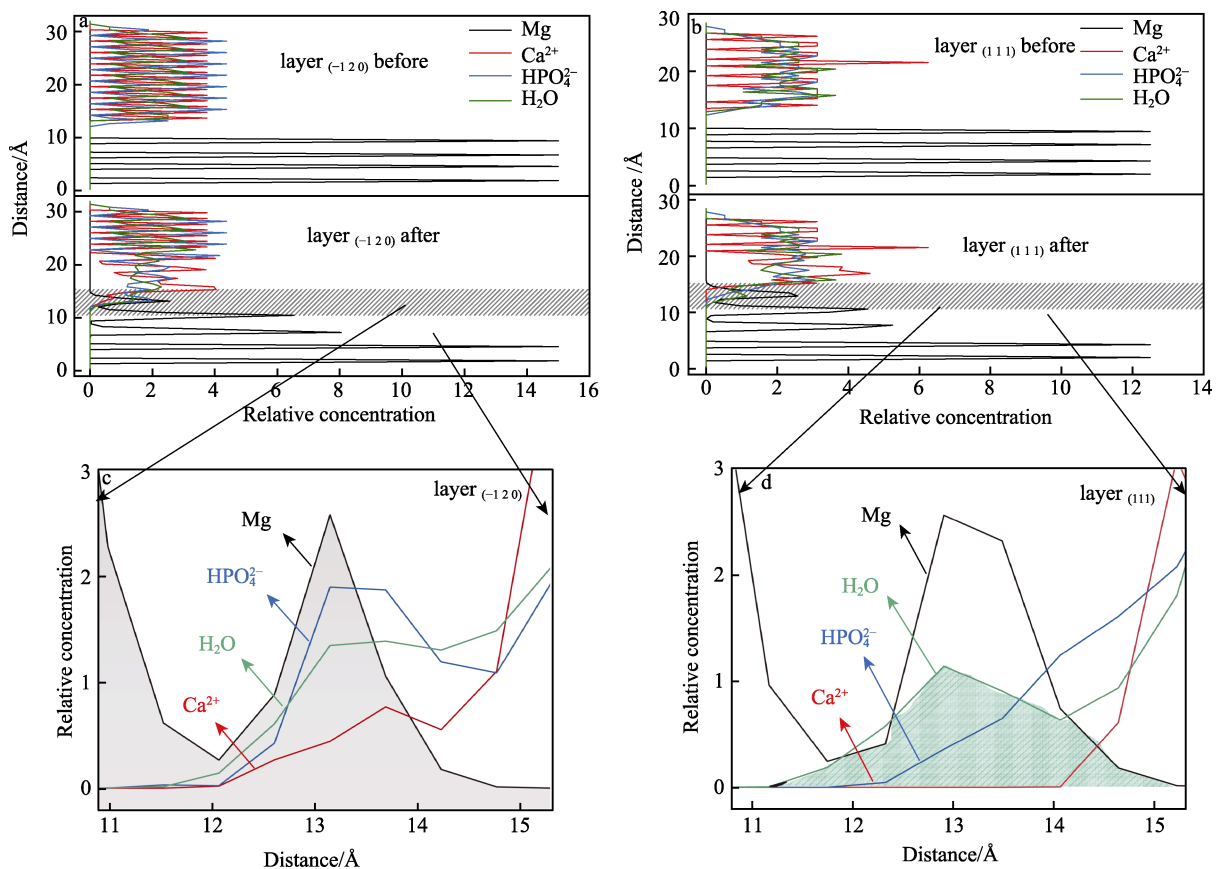


图 6 分子模拟前后  $\text{layer}_{(-120)}$  及  $\text{layer}_{(111)}$  体系中 Mg、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$  及  $\text{H}_2\text{O}$  沿 Z 轴方向的浓度分布  
Fig.6 Relative concentration of Mg,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  along the Z axis in the  $\text{layer}_{(-120)}$  and  $\text{layer}_{(111)}$  before and after molecular simulation

### 2.3 DCPD 与 Mg 的界面结合机制

两相界面上只有足够接近的基团才能形成稳定结合,选择 DCPD 涂层 0~5 Å 的 Mg 作为结合 Mg,探讨两者的结合位点。 $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  是 DCPD 表面的“铆钉”基团,两者可与 Mg 相互结合形成偶极对  $\text{Mg-HPO}_4^{2-}$  及  $\text{Mg-H}_2\text{O}$ 。图 7 为结合 Mg 周围  $\text{HPO}_4^{2-}$  及  $\text{H}_2\text{O}$  的径向分布函数 (RDFs),  $\text{HPO}_4^{2-}$  及  $\text{H}_2\text{O}$  在 Mg 周围的最大分布分别为 3.17 Å、3.19 Å。一般处于 RDFs 第一个峰值内的两基团距离较近,相互作用较强,可视为紧密结合区(图 7 中灰色区域)<sup>[27]</sup>。统计发现,在 Mg 的紧密结合区内  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的配位数分别为 0.75 和 1.16,数值均接近 1 (其中  $\text{H}_2\text{O}$  数值略大的原因是其含量较多)。说明  $\text{Mg-HPO}_4^{2-}$  和

$\text{Mg-H}_2\text{O}$  偶极对中 Mg 与  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$  的物质的量比为 1:1,结合力主要是两者之间的静电力及范德华力。

为了量化分析  $\text{Mg-HPO}_4^{2-}$  与  $\text{Mg-H}_2\text{O}$  的稳定性,在模拟中引入了均力势 (PMF),见式 (2)<sup>[28]</sup>。

$$E_{\text{PMF}} = -k_{\text{B}}T \ln g(r) \quad (2)$$

式中:  $k_{\text{B}}$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为模拟温度,  $g(r)$  为径向分布函数。图 8a~b 为 Mg 与  $\text{HPO}_4^{2-}$  基团及 Mg 与  $\text{H}_2\text{O}$  分子中的 O 原子和 H 原子之间的 RDFs 及 PMF 曲线。不难发现所有 PMF 均包含 2 个最小值,其中第一个最小值 FM 对应于 Mg 与  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$  的直接结合形成偶极对;第二个最小值 SM 对应于 Mg 与  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$  的间接结合;在 FM 与 SM 之间存在一个能垒 EB,偶极对的解离能  $\Delta E^- = E_{\text{EB}} - E_{\text{FM}}$ ,  $\Delta E$  越高说

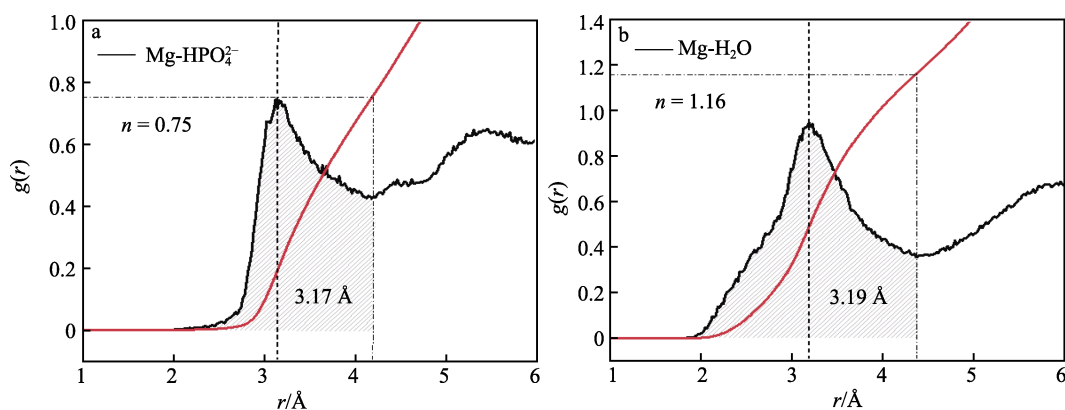


图 7 Mg 周围  $\text{HPO}_4^{2-}$  及  $\text{H}_2\text{O}$  的径向分布函数  
Fig.7 RDFs of  $\text{HPO}_4^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  around Mg

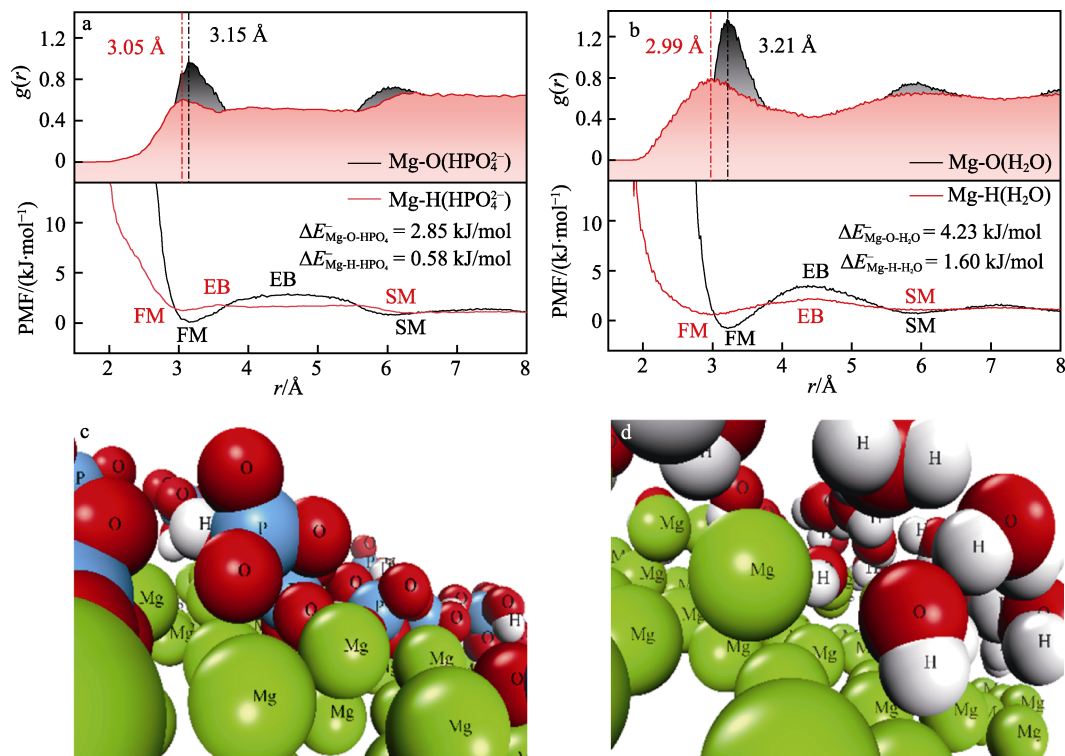


图 8  $\text{HPO}_4^{2-}$  及  $\text{H}_2\text{O}$  中 O 及 H 在 Mg 周围的径向分布函数、均力势及其界面结构  
Fig.8 RDFs, PMFs and interface structure of O and H of  $\text{HPO}_4^{2-}$  and  $\text{H}_2\text{O}$  around Mg

明偶极对的稳定性越好。研究发现  $\text{Mg}$  与  $\text{HPO}_4^{2-}$  及  $\text{H}_2\text{O}$  中  $\text{O}$  和  $\text{H}$  之间解离能大到小分别为:  $\Delta E_{\text{Mg-O-H}_2\text{O}}^-$  (4.23 kJ/mol)  $>$   $\Delta E_{\text{Mg-O-HPO}_4}^-$  (2.85 kJ/mol)  $>$   $\Delta E_{\text{Mg-H-H}_2\text{O}}^-$  (1.60 kJ/mol)  $>$   $\Delta E_{\text{Mg-H-HPO}_4}^-$  (0.58 kJ/mol)。不难发现  $\text{Mg}$  与  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$  的结合位点主要为  $\text{O}$ , 且相较于  $\text{Mg-HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg-H}_2\text{O}$  的稳定性更好, 这可能与  $\text{H}_2\text{O}$  分子体积较小有关。图 8c~d 为界面层中  $\text{Mg-HPO}_4^{2-}$  及  $\text{Mg-H}_2\text{O}$  的微观结构, 为了与  $\text{Mg}$  形成有效结合, 靠近  $\text{Mg}$  的  $\text{O}$  原子均出现一定构型旋转, 且因  $\text{H}_2\text{O}$  体积较小更易通过结构变化与  $\text{Mg}$  形成稳定结合。

### 3 结论

本文运用电镀法在 AZ31 镁合金表面制备了 Ca-P 涂层, 采用实验方法与 MD 模拟结合的手段, 对涂层的形貌、结构及界面结合能、结合位点、结合方式等进行了系统研究, 主要结论如下:

1) 以  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  为前驱体, 采用电镀法制备的涂层主要为  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

2) 在  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  晶体 4 个常见的晶面 (010)、(-120)、(11-1)、(111) 中, (-120) 晶面与  $\text{Mg}$  的界面结合力最强 (163.63 kJ/mol)。

3) DCPD/ $\text{Mg}$  界面上的“铆钉”基团是  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 两者的结合位点为  $\text{O}$ , 形成的  $\text{Mg-HPO}_4^{2-}$  及  $\text{Mg-H}_2\text{O}$  偶极对的物质的量比接近 1:1, 且  $\text{Mg-H}_2\text{O}$  的结构更稳定。

因此, 为提高界面结合力强度可将镁合金置于  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  溶液中浸泡片刻, 尽可能让  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (-120) 与  $\text{Mg}$  基底结合。

#### 参考文献:

- [1] ZHANG A M, LENIN P, ZENG R C, et al. Advances in Hydroxyapatite Coatings on Biodegradable Magnesium and Its Alloys[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2022, 10(5): 1154-1170.
- [2] LI Y X, GAO J, YANG L Y, et al. Biodegradable and Bioactive Orthopedic Magnesium Implants with Multilayered Protective Coating[J]. ACS Applied Bio Materials, 2019, 2(8): 3290-3299.
- [3] SINGH RAMAN R K, JAFARI S, HARANDI S E. Corrosion Fatigue Fracture of Magnesium Alloys in Bio-implant Applications: A Review[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2015, 137: 97-108.
- [4] LIU H G, CAO F Y, SONG G L, et al. Review of the Atmospheric Corrosion of Magnesium Alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(9): 2003-2016.
- [5] SARRIGIANNIDIS S O, MOUSSA H, DOBRE O, et al. Chiral Tartaric Acid Improves Fracture Toughness of Bioactive Brushite-Collagen Bone Cements[J]. ACS Applied Bio Materials, 2020, 3(8): 5056-5066.
- [6] HAN J P, LUTHRINGER B, TANG S W, et al. Evolution and Performance of a  $\text{MgO}/\text{HA}/\text{DCPD}$  Gradient Coating on Pure Magnesium[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 883: 160793.
- [7] 殷正正, 曾荣昌, 崔蓝月, 等. 医用可降解镁合金表面磷酸盐涂层研究进展[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2017, 36(2): 57-69.
- [8] YIN Z Z, ZENG R C, CUI L Y, et al. Progress on Phosphate Coatings on Biodegradable Magnesium Alloys [J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2017, 36(2): 57-69.
- [9] ZHUANG Y, LIU Q C, JIA G Z, et al. A Biomimetic Zinc Alloy Scaffold Coated with Brushite for Enhanced Cranial Bone Regeneration[J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2021, 7(3): 893-903.
- [10] MOKABBER T, CAO H T, NOROUZI N, et al. Antimicrobial Electrodeposited Silver-Containing Calcium Phosphate Coatings[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(5): 5531-5541.
- [11] 崔蓝月, 吴思思, 徐丽粉, 等. 镁合金表面层层组装 PSS/PAH 膜诱导钙磷涂层[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 34-39.
- [12] CUI L Y, WU S S, XU L F, et al. Induction Effect of Layer-by-Layer Assembled PAH/PSS Multilayers to Construct Ca-P Coating on Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2017, 46(3): 34-39.
- [13] LIU G Y, TANG S W, WANG C, et al. Formation Characteristic of Ca-P Coatings on Magnesium Alloy Surface[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(8): 2294-2299.
- [14] HU J, WANG C, REN W C, et al. Microstructure Evolution and Corrosion Mechanism of Dicalcium Phosphate Dihydrate Coating on Magnesium Alloy in Simulated Body Fluid[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 119(1/2): 294-298.
- [15] 朱明, 朱青, 余勇, 等. 沉积时间对镁合金表面 Ca-P 生物涂层耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(5): 162-168.
- [16] ZHU M, ZHU Q, YU Y, et al. Effect of Deposition Time on the Corrosion Resistance of Ca-P Coating on the Surfaces of Mg-Based Alloy Prepared by Electrodeposition Method[J]. Surface Technology, 2016, 45(5): 162-168.
- [17] AZIZINIA M, MEHRAFRIOOZ B, MONTAZERI A, et al. Thermal Transport Engineering in Single Layered Graphene Sheets via MD Simulations: On the Effect of Nickel Coating[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2019, 138: 416-424.
- [18] WANG H Y, FANG Z, ZHAO Y, et al. Effects of Alloy Elements on Adsorption of Fibrinogen on Biodegradable Magnesium Alloys Surfaces: The MD Simulations and Experimental Studies[J]. Applied Surface Science, 2020, 512: 145725.

(下转第 210 页)