医用可降解镁合金表面磷酸盐涂层研究进展

殷正正[1,2],曾荣昌[1,2],崔蓝月[1,2],邹玉红[3],李硕琦[1,2],张　芬[1,2]

(1. 山东科技大学 材料科学与工程学院,山东 青岛 266590;
2. 山东科技大学 矿山灾害预防控制省部共建国家重点实验室培育基地,山东 青岛 266590;
3. 山东科技大学 化学与环境工程学院,山东 青岛 266590)

摘　要:综述了医用镁合金表面磷酸盐涂层的制备工艺和特点,主要介绍了医用镁合金表面几种 Ca-P(包括二水磷酸氢钙、磷酸三钙和羟基磷灰石)转化涂层及其(F、Sr 和 Ce)元素掺杂涂层的腐蚀性能和生物学特性,并简要提出了医用可降解镁合金表面磷酸盐转化膜工艺涉及的环境、工艺稳定性问题和研发策略。

关键词:镁合金;磷酸盐;涂层;耐蚀性能;生物材料

中图分类号:TG174　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:1672-3767(2017)02-0057-13

Progress on Phosphate Coatings on Biodegradable Magnesium Alloys

YIN Zhengzheng[1,2], ZENG Rongchang[1,2], CUI Lanyue[1,2],
ZOU Yuhong[3], LI Shuoqi[1,2], ZHANG Fen[1,2]

(1. College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China; 2. State Key Laboratory of Mining Disaster Prevention and Control Co-founded by Shandong Province and the Ministry of Science and Technology, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China; 3. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: This paper reviewed the preparation process and characteristics of phosphate coatings on biomedical magnesium alloys. It first introduced the corrosion performance and biocompatibility of several types of Ca-P coatings (calcium hydrogen phosphate dehydrate, tricalcium phosphate and hydroxyapatite) and the (F, Sr and Ce) elements-doping coatings. Then it made suggestions on the environment, process stability and development strategies of the Ca-P coatings on biodegradable magnesium alloys.

Key words: magnesium alloy; phosphate; coating; corrosion resistance; biomaterial

镁合金是一种最轻的工程结构金属材料,具有许多优异性能,如密度小(1.35～1.8 g/cm^3,约为铝的 2/3,铁的 1/4),易于机械加工,比强度和比刚度高,可铸性、可焊性和延展性好;具有良好的导热、导电能力和电磁屏蔽性能;尺寸稳定性高,抗冲击性好;高的阻尼性能,且容易回收利用[1]。20 世纪早期,镁合金主要应用于航空领域。自 20 世纪 90 年代以来,镁合金在交通(高铁、汽车、摩托车、自行车)、体育休闲、手动工具和

收稿日期:2017-01-07
基金项目:国家自然科学基金项目(51571134);山东科技大学科研创新团队支持计划项目(2014TDJH104);山东煤炭安全高效开采技术与装备协同创新中心资助项目
作者简介:殷正正(1991—),男,山东枣庄人,硕士研究生,主要从事镁合金表面化学转化膜的研究.
E-mail: 360174096@qq.com
曾荣昌(1964—),男,湖南益阳人,教授,博士生导师,主要从事镁合金腐蚀与保护方面的研究,本文通信作者.
E-mail: rczeng@foxmail.com

3C电子产品方面逐渐得到应用。但是，镁的电极电位较低，化学性质活泼，在苛刻环境中易于腐蚀。腐蚀问题已经成为当前制约镁合金材料大规模应用的瓶颈。

研究表明，镁及其合金具有良好的生物相容性，在人体环境中可以生物降解，而且有与人体骨骼较为相近的弹性模量[2]。因此，镁合金作为一种新型可降解医用金属材料具有广阔的应用前景[3]。近年来，镁合金医疗器械、支架产品也已经进入临床和上市阶段。然而，在富含 Cl^- 的人体生理环境中，镁及其合金较快的腐蚀速度，导致微环境碱度偏高和镁离子富集。而过高的镁离子浓度还会导致溶骨现象。所以，现有镁合金不能完全满足植入材料对寿命和功能的临床要求。

医用镁合金提高耐蚀性能和功能化最为有效的途径是表面改性[4-5]。常见的表面处理包括物理和化学方法。物理方法如“三束”(电子束、离子束和激光束)改性。化学方法有化学转化、阳极氧化、微弧氧化、电镀或化学镀等。根据成膜物质，可分为无机涂层、有机涂层(聚乳酸)[6]及其复合涂层。这些方法各有优缺点，适用于不同环境。在这些成膜物质中，磷酸盐是应用最为广泛的一类涂层材料。磷酸盐是一种低毒性、低污染的物质，对环境较为友好。其种类较多，因而具有选择性。业已证明，钙磷(Ca-P)盐(包括：羟基磷灰石、磷酸八钙、二水磷酸氢钙等)具有良好的生物相容性和骨诱导作用，并能与骨组织形成骨性结合，被广泛用于骨植入材料中。

Ca-P盐主要有以下几种：

1) 二水磷酸氢钙($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$，calcium hydrogen phosphate dihydrate，CHPD)，单斜晶系，溶解度相对较高。例如，镁合金AZ31和Mg-Li-Ca表面CHPD涂层晶粒呈现为块状、条状以及花状等形貌[7]。

2) 磷酸八钙($Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$，octacalcium phosphate，OCP)，三斜晶系，常见于HA和类骨磷灰石的沉淀中。OCP在人体生理环境下最为稳定。当暴露于弱酸性条件时，OCP可转化为类骨磷灰石。

3) 磷酸三钙($Ca_3(PO_4)_2$，tricalcium phosphate，TCP)，包含 α-TCP和 β-TCP。溶液中OCP是 β-TCP的前驱相；而 β-TCP在一定条件下也可以转变成HA相。赵杰等[8]制备了在AZ31合金表面 β-TCP涂层并植入大鼠股骨骨髓腔。结果表明，植入1～4周后，β-TCP涂层表面有大量的粘附蛋白物质；植入8周后，β-TCP涂层表面Ca和P元素含量明显高于基体AZ31材料($P<0.05$)；植入12周后，AZ31材料降解约33 %，而AZ31/β-TCP涂层材料降解率仅为1/2。因此，β-TCP涂层可有效地延缓AZ31镁合金的体内降解速率，并使AZ31表面具有良好的生物活性。

4) 羟基磷灰石($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$，hydroxyapatite，HA)。HA与骨组织的无机成分具有类似的化学成分和结构，具有良好的生物相容性、生物活性及骨传导性。

在Ca/P溶液中，镁合金表面Ca-P膜的沉积过程如下[9]：

$$2H_2PO_4^- + Ca^{2+} = Ca(H_2PO_4)_2 \tag{1}$$

$$HPO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2H_2O = CaHPO_4 \cdot 2H_2O \tag{2}$$

$$2HPO_4^{2-} + 4PO_4^{3-} + 8Ca^{2+} = Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \tag{3}$$

$$2PO_4^{3-} + 3Ca^{2+} = Ca_3(PO_4)_2 \tag{4}$$

$$3PO_4^{3-} + 5Ca^{2+} + OH^- = Ca_5(PO_4)_3(OH) \tag{5}$$

如果溶液 $pH<5$，HPO_4^{2-} 和 $H_2PO_4^-$ 更容易存在，溶液中 PO_4^{3-} 浓度很小。当溶液pH值小于5时，Ca-P涂层主要是由CHPD组成。当溶液 $pH>5$ 时，HA是稳定相。CHPD在人体环境下可转变成与人体骨组织成分和结构相似的HA[9]。

镁合金表面Ca-P涂层可使骨组织长入多孔表面，还可稳定和降低镁合金的腐蚀速率，使镁合金在生理盐水和细胞溶液中均匀腐蚀[10]。Ca-P涂层增强AZ31B镁合金材料生物相容性，具有调节成骨细胞的细胞增殖和分化功能的作用[11]。镁合金表面Ca-P膜可通过多种途径，如化学转化、电沉积、微弧氧化、等离子喷涂来制备。

一般地，金属磷酸盐在中性水溶液是不溶的。但在酸性溶液中磷酸盐则是可溶的，随着酸度的增加，溶解度增加。在25 ℃时，金属Mg、Zn、Ca、Sr、Ce、Ba和Mn的磷酸盐溶度积(表1)都很微小，表明其溶解度很低。因此，这些磷酸盐可作为镁合金表面的磷化膜。

表 1　磷酸盐溶度积 k_{sp}^{0}(291～298 K)

Tab. 1　Solubility product, k_{sp}^{0} of the phosphates(291～298 K)

$Mg_3(PO_4)_2$	$Zn_3(PO_4)_2$	$Ca_3(PO_4)_2$	$Sr_3(PO_4)_2$	$CePO_4$	$Ba_3(PO_4)_2$	$Mn_3(PO_4)_2$
9.86×10^{-25}	9.0×10^{-33}	2.0×10^{-33}	4.1×10^{-28}	$2.0\times10^{-48}/1.0\times10^{-23}$	3.0×10^{-23}	1.0×10^{-22}

根据磷酸盐组成，镁合金磷酸盐转化膜体系[12]分为：Mn-P[13-15]、Ba-P[16]、Mo-P[17]、Ce-P[18]、Zn-P[19-22]、Ca-P[23]、Mg-P[24]、Sr-P[25]及其复合体系：Zn-Ca-P[26]和 Zn-Ca-Ce-P[27]。考虑到化学元素的生物相容性，目前适应医用镁合金表面改性的磷酸盐化学转化膜有：Ca-P[23, 28-30]、Mg-P[24]、Sr-P[25]、Mn-P[31]和 Zn-Ca-P[26, 32-33]等。

图 1 表示镁、锰、钙和锌的磷酸盐随溶液 pH 值和金属离子浓度的变化。此图是根据含有 0.2 M 总磷酸根溶液(相当于 20 g/L 磷酸)计算绘制的。每一种金属都有不溶磷酸盐和可溶磷酸盐之间的边界。此边界从低 pH 值、高浓度金属离子对角延伸到高 pH 值、低浓度金属离子区域。边界随金属离子的种类而变化。

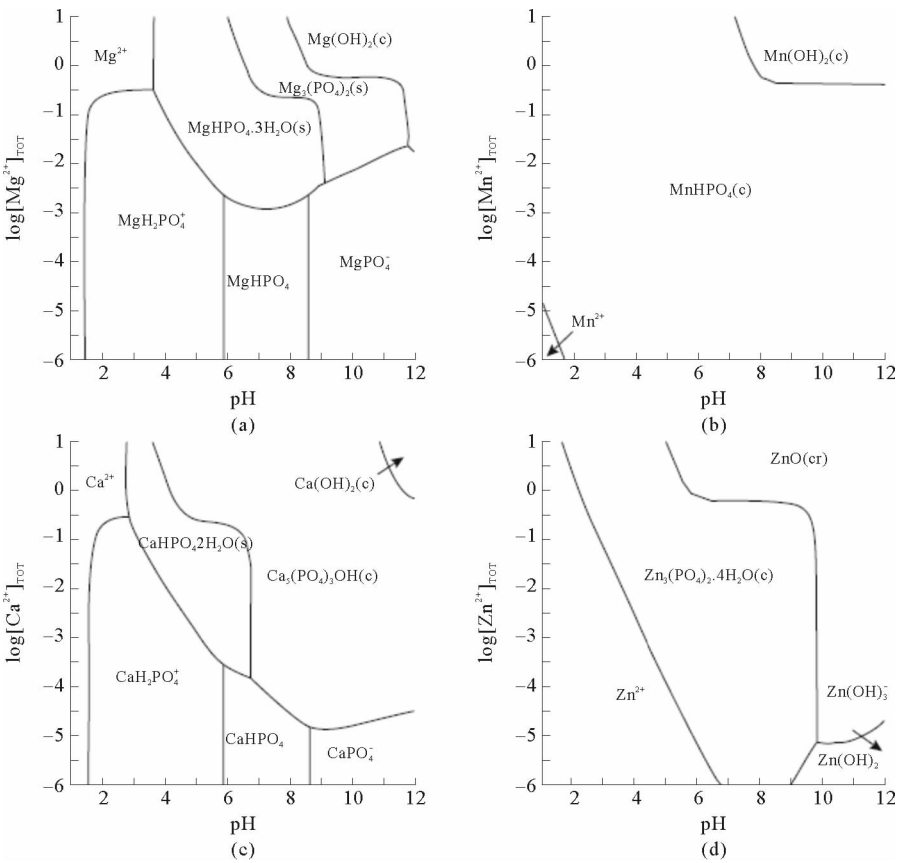

图 1　含 0.2 M Mg(a)、Mn(b)、Ca(c)、Zn(d)的磷酸盐与 pH 图[34]

Fig. 1　Predominance area diagrams for the solutions containing 0.2 M phosphate at concentrations of (a)Mg, (b)Mn, (c)Ca and (d)Zn ions and pH

例如，在酸性磷化液中，镁表面发生化学反应[34]：

$$Mg + 2H^{+} \rightarrow Mg^{2+} + H_2\uparrow \tag{6}$$

同时，镁也发生电化学腐蚀，见反应式：

阳极反应：

$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^{-} \tag{7}$$

阴极反应：

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \tag{8}$$

总反应：

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2\uparrow \tag{9}$$

上述化学腐蚀反应导致溶液 pH 值升高和 Mg^{2+} 离子浓度增加。在中性和酸性服役环境中，可溶性的 $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ 保护性较弱(图 1(a))。要使镁表面形成合适的磷酸盐转化膜，必须有其他离子存在。这些辅助离子有以下作用[34]：

1) 在酸性或碱性溶液中促进低溶解度的膜层形成；

2) 作为氧化剂可以阻止或限制析氢过程；

3) 改善涂层成膜过程，形成致密涂层。

另外，镁合金还有 Zn、Mn 和 Ca 基的磷酸盐涂层。图 1(b)显示，在较宽范围，Mn 的磷酸盐是稳定的。在 AZ91D 表面可以形成 10 μm 厚的磷酸盐转化膜($Mn(H_2PO_4)_2$)[35]。Ca 的磷酸盐与 Mg 有相似之处(图 1(c))，镁合金表面可形成 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 和 $Ca_3(PO_4)_2$ 涂层[36]。图 1(d)则表明，磷酸锌盐比磷酸镁难溶，$Zn_3(PO_4)_2$ 涂层可在镁合金 AZ31 形成[37]。

几种镁合金表面磷酸盐化学转化膜制备工艺如表 2 所示。磷酸盐膜的形成或膜层结构与溶液 pH 值有很大关系。磷化液的 pH 值一般在 2.0～3.2 之间。温度在 40～85 ℃之间。Mn-P 系转化膜温度最高，Ca-P 系转化膜温度最低。

1 Ca-P 涂层制备方法

1.1 化学转化膜

镁合金表面磷酸盐转化膜工艺是近十多年来逐渐发展起来，并得到成功应用的。镁合金表面磷酸盐转化膜是将镁合金放入含有可溶性磷酸盐的溶液中通过复杂的化学或电化学反应在镁基体表面形成一种难溶、不导电、多孔、且附着力良好的磷酸盐膜。所谓复杂的化学或电化学反应是指镁合金基体参与成膜过程，涉及基体腐蚀、溶液离子的电离、水解、氧化还原、络合和沉淀等过程。主要工艺参数包括磷化液组成、pH 值、温度和处理时间等。磷酸盐化学转化膜处理工艺具有设备小、占地少、工艺操作简单、能耗低、成本低廉等优点。

1.1.1 Mg-P 系转化膜

Mg-P 系涂层是指主要含磷酸镁的转化膜。研究[43]显示，镁合金 AZ31 表面 Mg-P 转化膜比 Zn-P 转化膜具有更好的耐蚀性能。磷酸镁膜呈非晶态结构，主要由 $MgHPO_4 \cdot 4H_2O$、$Mg_3(PO_4)_2$ 和 $Mg(OH)_2$ 组成，发生丝状腐蚀。Hawke 等[45]对镁合金 AM60B 进行磷酸盐转化处理，形成了以 $Mg_3(PO_4)_2$ 为主要组成物的磷化膜，膜厚约 4～6 μm。

1.1.2 Ca-P 系转化膜

Xiao 等[46]将 AZ60 置入 37 ℃磷化液 30 min，通过加入 NaOH 调节溶液 pH 值到 2.6 和 2.8 之间，然后 60 ℃干燥，获得镁合金表面 Ca-P 转化膜。Ca-P 涂层延缓了镁合金的在体降解。Xu 等[47]研究了 Ca-P 系转化膜在体和体外的表面活性。研究表明：Ca-P 系磷酸盐转化膜具有良好的生物相容性，能够显著提高细胞的增殖速度。Wang 等[48]研究了 AZ31B 镁合金在体和体外降解过程中 Ca-P 转化膜的动态行为。研究表明：Ca-P 转化膜具有良好的生物学特性，加快了新组织的生长速度和骨骼的愈合力度。

Ca-P 转化膜也可通过掺杂 F 和 Sr 等元素来进一步提高其性能。

1.1.2.1 F 掺杂 Ca-P 转化膜

氟化物在骨形成过程中呈双重作用：低剂量氟化物具有促进成骨的作用；而高剂量氟化物则抑制成骨[49]。张春艳等[9]以氢氟酸(HF)处理的 AZ31 镁合金为基体，通过 $Ca(OH)_2$ 处理后使其表面改性，用电化学沉积法在其表面制备了 Ca-P 涂层。经 HF 处理后，在镁合金表面获得具有微孔的含氟转化膜(MgF_2)。由于 CaF_2 的 $K_{sp}(3.4\times10^{-11})$小于 MgF_2 的 $K_{sp}(7.1\times10^{-9})$，MgF_2 转化膜在 $Ca(OH)_2$ 溶液浸泡后转变成具有微纳孔隙的 CaF_2 膜：

表 2　镁合金表面几种磷酸盐化学转化膜制备工艺

Tab. 2　Preparing processes of several phosphate chemical conversion films on magnesium alloys

体系	溶液组成	溶液 pH	温度/℃	时间/min	参考文献
Mn-P	30 g/L $Mn(NO_3)_2$ 40 g/L NaH_2PO_4	2.0	60～85	30～40	[13]
Mn-P	0.1 M $Mn(NO_3)_2$ 0.06 M $NH_4H_2PO_4$	3.0 (HNO_3)	65	2	[38]
Ca-P	0.1 M $Ca(NO_3)_2$ 0.06 M $NH_4H_2PO_4$	3.0 (HNO_3)	65	2	[38]
Ca-P	25 g/L $Ca(NO_3)_2$ 25 g/L $NH_4H_2PO_4$	3.0	40	5	[36, 39]
Ce-P	$CeCl_3$ H_2O_2 $NH_4H_2PO_4$	—	—	—	[40]
Ce-P	5 g/L $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 1 g/L 柠檬酸 Na_3PO_4	—	室温	120	[41]
Sr-P	0.1 M $Sr(NO_3)_2$ 0.06 M $NH_4H_2PO_4$	3.0 (HNO_3)	65	2	[38, 42]
Mg-P	0.24 mol/L H_3PO_4 0.1 mol/L $Mg(OH)_2$				[43]
Mo-P	0.1～0.5 M $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 0.2 M H_3PO_4 0～0.2 M KF 0.18 M H_2SO_4	2.0	50	1～20	[17]
Zn-P	0.24 mol/L H_3PO_4 0.08 mol/L ZnO 0.028 mol/L NaF 0.042 mol/L$NaNO_2$ 0.021 mol/L $NaNO_3$	3.2	45		[43]
Zn-P	10.0 g/L NaH_2PO_4 6.0 g/L $Zn(NO_3)_2$	2.5	50	20	[37]
Zn-Ca-P	10.0 g/L Na_2HPO_4 4.0 g/L $NaNO_2$ 6.0 g/L $Zn(NO_3)_2$ 2.0 g/L NaF	2.5(H_3PO_4)	50	10～20	[37, 44]
Zn-Ca-Ce-P	10.0 g/L Na_2HPO_4 4.0 g/L $NaNO_2$ 6.0 g/L $Zn(NO_3)_2$ 2.0 g/L NaF 1.0 g/L $Ce(NO_3)_3$	2.5(H_3PO_4)	50	20	[27]

$$MgF_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaF_2 + Mg(OH)_2 \tag{10}$$

经 $Ca(OH)_2$ 溶液浸泡后 AZ31 表面形貌如图 2(a)所示。能谱(图 2(b))显示,表面主要含有 F 和 Ca 元素。且针状物(图 2(b) Spectrum1)含有较高的 F 和 Ca;Spectrum 2 含有(质量分数)48.75% F、

3.66% Mg、14.21 % Ca 和 33.39 % O。而白色沉淀处(图 2(b) Spectrum3)则含有比 Spectrum 2 和 3 处 2 倍多的 O 含量以及稍高的 Ca 含量,且 F 含量明显地减少。这表明[9]针片状沉积可能是 $Ca(OH)_2$ 和 MgF_2 反应生成的氟和钙的化合物,絮状物可能是 $Ca(OH)_2$ 沉积。

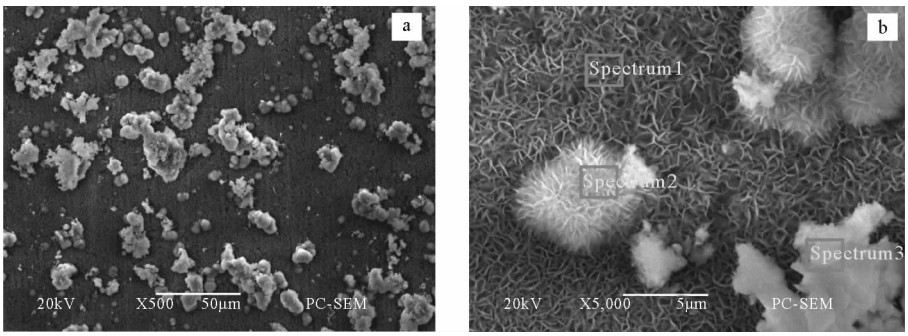

图 2 经 $Ca(OH)_2$ 溶液浸泡后 AZ31 表面扫描电子显微形貌[9]:(a)低倍;(b)高倍

Fig. 2 Scaning electron microscope (SEM) images of the sample after $Ca(OH)_2$ immersion: (a)low magnification,(b)high magnification

与未经 $Ca(OH)_2$ 处理的氟转化膜相比,具有微纳孔隙的富钙膜更有利于诱导含磷阴离子和 Ca^{2+} 结合形核。因而,电化学沉积所获得的 Ca-P 涂层更为致密均匀;晶体结晶更为完整。此涂层由长约 70 μm、宽约 30 μm 的片状透钙磷石(CHPD)晶体组成。然后经碱热处理后,涂层表面形成大量绒毛状 HA。HA 涂层是由呈花簇状生长的片状晶体构成。氟掺杂 Ca-P 转化膜可降低镁合金的腐蚀速率。

Bakhsheshi-Rad 等[50]对 Mg-Ca 合金表面氟掺杂羟基磷灰石(fluorine hydroxyapatite,FHA)涂层和 CHPD 涂层的耐蚀性能进行了对比分析。研究表明:FHA 和 CHPD 涂层都可降低腐蚀电流密度和提高极化电阻;而且 FHA 涂层比 CHPD 涂层具有更高的耐蚀性能。均匀致密 FHA 纳米涂层具有更慢的降解速率和更强的磷灰石诱导能力。

1.1.2.2 Sr 掺杂 Ca-P 转化膜

Sr 是人体中的痕量元素,有利于提高生物活性和生物相容性。Sr 还可抑制骨吸收,提高前成骨细胞复制,刺激成骨,阻止骨流失,治疗骨质疏松。Sr 掺杂 HA 显示,Sr 提高了 HA 的生物相容性、成骨性、可降解性。

$$5Sr^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^- \rightarrow Sr_5(PO_4)_3(OH) \tag{11}$$

Ke 等[25]通过化学沉积和微弧氧化的方法在镁合金表面制备了 Sr 掺杂的 Ca-P 转化膜。Sr 通过两个步骤被掺入到 Ca-P 涂层中。Sr 掺杂的 Ca-P 转化膜增强了镁合金耐腐蚀性能和生物活性。Han 等[51]利用脉冲双极电源在 8 g/L $KF \cdot 2H_2O$,4 g/L $(NaPO_3)_6$,0.8 g/L $Ca(OH)_2$ 和 0.8 g/L $Sr(OH)_2$ 电解液中制备含 Sr 阳极氧化膜(Sr-CaP)。能谱结果显示,Sr-CaP 涂层含 O、F、Mg、P 和 Ca 以及含量(原子百分数)1.15 % 的 Sr。Sr-CaP 阳极氧化膜显示出比基体合金更好的耐蚀性和生物相容性。

Singh 等[52]在 AZ31 表面制备了 Sr 掺杂的 Ca-P 转化膜。研究表明:Sr 掺杂 Ca-P 转化膜可以提高耐蚀性能和细胞分化能力。

1.1.3 Zn-P 系转化膜

Zn-P 系转化膜主要工艺见表 2,其组成主要为晶态的 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [43]。

1.1.3.1 Ca 掺杂 Zn-P 系转化膜

课题组研究了一种新型的钙掺杂的磷酸锌盐(Zn-P)转化膜,即:锌钙系磷酸盐(Zn-Ca-P)转化膜。研究[37]表明:Zn-Ca-P 转化膜可明显提高镁合金 AZ31 耐蚀性能。温度为 50℃时,含钙磷化膜晶粒较小,膜层完整,耐蚀性最好。含钙磷酸锌盐膜层主要由 O、P、Zn 和 Mg 元素以及微量钙元素组成,主要物相组成为 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$。其成膜机理如图 3 所示。第一步,镁基体腐蚀。第二步,形成 $Mg_3(PO_4)_2$ 沉淀。第三

步，形成微量 $Ca_3(PO_4)_2$ 和 $Zn_3(PO_4)_2$；Zn^{2+} 的离子半经远小于 Ca^{2+} 的离子半经，可置换磷酸钙中的部分 Ca^{2+} 离子，形成锌钙磷酸盐。第四步，大量 $Zn_3(PO_4)_2$ 形成并覆盖整个表面。

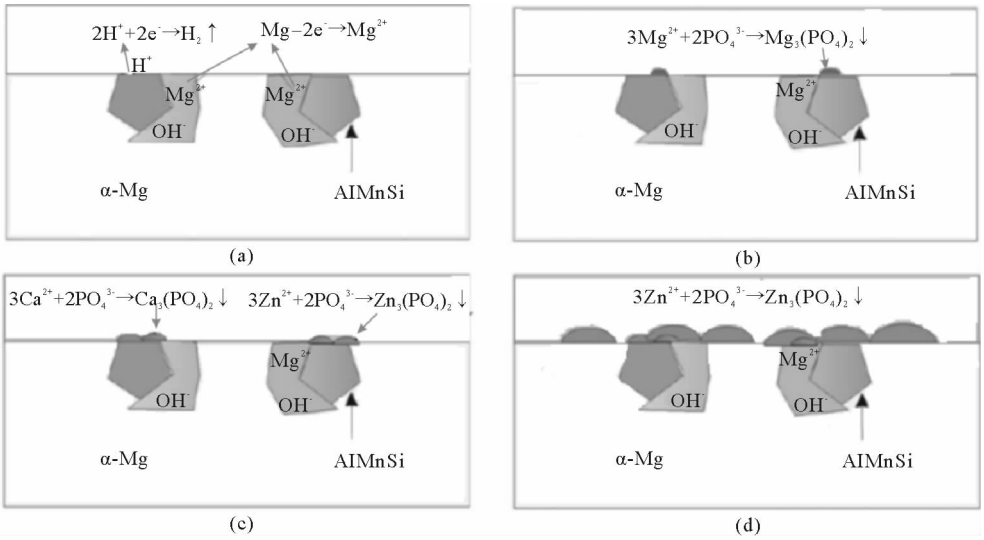

图 3　镁合金 AZ31 表面 Zn-Ca-P 转化膜成膜机理示意图[37]

Fig. 3　Schematic diagrams of the formation of the Zn-Ca-P coating on AZ31 alloy

镁合金磷化膜的耐蚀性能与基体的成分、组织结构密切相关[44]，即，基体对磷化膜涂层的耐蚀性能有遗传性。AZ31 镁合金板材、管材和 AM30 管材表面 Zn-Ca-P 转化膜的保护作用与基体组织晶粒度、第二相及膜层质量密切相关。图 4 解释了镁合金 AM30 晶粒度和第二相对 Zn-Ca-P 成膜过程的影响。一般地，点蚀萌生于 AM30 第二相 AlMn 周围的 α-Mg 基体相。挤压过程导致晶粒越细小，第二相 AlMn 尺寸也随之变小。晶粒越小，点蚀坑深度也小。此时，转化膜很容易堆满坑底和坑壁，形成的转化膜则平整，粗糙度小；反之，晶粒粗大，形成的点蚀坑则深而宽，特别是坑壁转化膜晶粒难于沉积和完整覆盖。由于挤压管 AM30 基体晶粒尺寸最大，AlMn 相含量最高，成膜质量最差，耐蚀性也最差。

对于医用 Mg-Li-Ca 合金 Zn-Ca-P 转化膜[26]，当溶液温度在 40～45 ℃时，磷化膜主要成分为 Zn 和 ZnO；而当温度高于 50 ℃时，表面具有不溶性的磷酸盐：$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $Ca_3(PO_4)_2$。在 55 ℃时，获得的转化膜耐腐蚀性能最好。另外，通过对 AZ31 镁合金 Zn-Ca-P 涂层体外血液相容性发现，AZ31 镁合金 Zn-Ca-P 涂层表面黏附少量血小板，呈类圆形，无变形与伪足生成。动态凝血时间实验中，Zn-Ca-P 涂层曲线经历时间长，呈缓慢向下倾斜形状，表现出更优的抗凝血性能。Zn-Ca-P 涂层的溶血率低于 5%[33, 53]。由此可见，AZ31 镁合金 Zn-Ca-P 涂层具有良好的血液相容性。

1.1.3.2　Ca/Ce 掺杂 Zn-P 系转化膜

课题组通过稀土元素 Ca/Ce 进一步改性 Zn-P 涂层，研究[27]发现：AZ31 表面 Zn-Ca-P 膜层外层膜为花状晶体结构，且裂纹、孔隙较多。但 Zn-Ca-Ce-P 膜层有较为层致密的双层膜结构，外层膜主要为脊状和片状晶体结构。两种膜层中均含有少量非晶体物质，主要成分是 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$，$Mg_3(PO_4)_2$ 和 $Ca_3(PO_4)_2$，还有少量的 MgF_2，CaF_2 和 Zn/ZnO；Zn-Ca-Ce-P 膜层中还含有很少量的 $CePO_4$ 和 CeF_3。加入 Ce 元素促进了 Ca 产物的均匀分布，促进了 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 的生成，提高了膜层的致密性，相对于 Zn-Ca-P 膜层其耐蚀性能也有所提高。Zn-Ca-Ce-P 和 Zn-Ca-P 膜层均在一定时间内提高了镁合金的耐蚀性能。膜层中存在的微裂纹和通孔导致 Zn-Ca-Ce-P 和 Zn-Ca-P 膜层的耐蚀性不断下降，溶液通过裂纹渗透到基体表面，基体中的第二相与镁基体之间形成微电偶腐蚀，导致膜层剥落，大面积的基体暴露在溶液中从而使试样析氢速率不断增大。

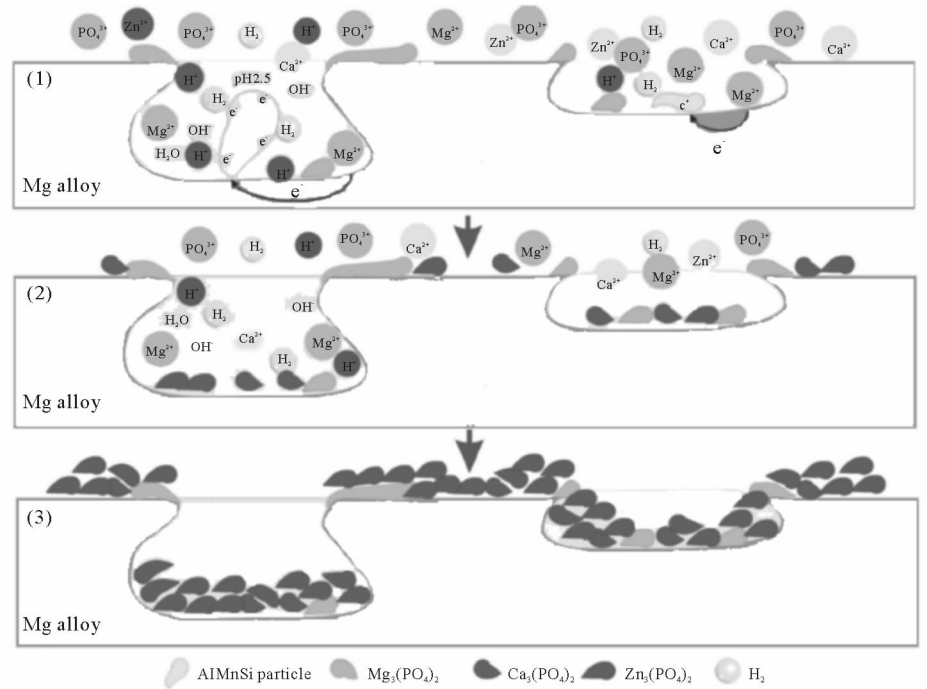

图 4　镁合金 AM30 管表面 Zn-Ca-P 转化膜成膜机理示意图[44]

Fig. 4　Schematic diagrams of the formation of the Zn-Ca-P coating on magnesium alloy AM30 pipe

1.1.4　壳聚糖复合 Ca-P 转化膜

Bai 等[54]通过微弧氧化后浸涂脱乙酰壳聚糖溶液的方法，在镁合金表面上制备了壳聚糖复合磷酸盐转化膜。研究表明：该复合涂层增加了防腐蚀性能，使镁合金的降解能力下降，使其具有更好的生物相容性。

1.2　电沉积 Ca-P 涂层

镁合金表面 Ca-P 涂层电沉积采用阴极电沉积。阴极电沉积是以金属镁基底为工作电极，在含有钙离子和磷酸二氢根离子或磷酸根离子的溶液中，调节 pH 值，在所指定的阴极电位或电流密度下进行。电沉积的优势是可以在复杂形状、多孔粗糙表面制备出均匀的涂层，能精确控制涂层的成分、厚度和孔隙率等，无需高温烧结处理，成本较低。Zhang 等[23, 30]利用电化学沉积法在镁合金 AZ31 表面制备出的磷酸钙涂层。此涂层是由外表面的片状 CHPD 晶体和内表面的网状磷酸钙层组成。镁合金表面磷酸钙的沉积表现为晶核形成多、成核速率快、晶核生长快的特点。电解温度升高有利于磷酸钙的沉积速度，但会造成涂层不均。涂层在 0.1 mol/L NaOH 处理 8 h 后，CHPD 会部分转变为 HA。但是，涂层的均匀性和致密性下降。电化学测试表明，磷酸钙涂层提高了镁合金的自腐蚀电位和击破电位，使镁合金的腐蚀电流密度降低两个数量级，提高了 AZ31 镁合金的耐蚀性能。浸泡实验表明，在 Hank's 溶液中浸泡 5 d 前，钙磷涂层可显著减缓镁合金的析氢速率；之后，试样的析氢速率增加，涂层溶解，试样表面出现明显点蚀，涂层基本丧失了对镁合金基体的保护作用。

张春艳等[10]利用电化学沉积法在 AZ31 镁合金表面制备了 Ca_2P 基生物涂层，通过电化学测试技术研究了在 Hank's 仿生溶液中 AZ31 镁合金及其 Ca_2P 涂层的腐蚀行为。研究表明电化学沉积法可在镁合金表面制备出均匀的 Ca_2P 涂层，涂层形貌随沉积时间发生变化。涂层主要由片状晶体组成，主要物相为 CHPD。钙磷涂层的形貌和结晶程度影响 AZ31 镁合金的耐蚀性。沉积 4 h 的涂层结晶程度好，自腐蚀电位最低，涂层的稳定性高。TAN 等[55]通过化学沉积的方法，在 AZ31 上制备了 Ca-P 系磷酸盐转化膜，其主要成分为 β-TCP 和 $CaPO_3(OH)$，并表征了微观结构和组成成分，研究了键合强度、腐蚀性能及生物性能，包括：细胞培养、碱性磷酸酶(ALP)活性和溶血比率。研究表明：AZ31 合金的腐蚀电位增加，键合强度提高，

生物活性更好。

Song 等[56]用电化学沉积的方法在镁合金 AZ91D 表面制备出 HA 涂层。电沉积工艺参数为 0.1 mol/L $Ca(NO_3)_2$、0.06 mol/L $NH_4H_2PO_4$、10 ml/L H_2O_2，溶液 pH 值为 4.3，阴极电压 4 V，沉积时间 2 h、工作温度为室温。获得膜层组成为 CHPD 和 β-TCP。其反应原理为：

第一阶段：$H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-} 还原

$$2H_2PO_4^- + 2e^- \rightarrow 2\ HPO_4^{2-} + H_2\uparrow \tag{12}$$

$$2HPO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow 2PO_4^{3-} + H_2\uparrow \tag{13}$$

第二阶段：HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 与 Ca^{2+} 反应，如反应式(2)和(4)所示，形成 CHPD 和 β-TCP。

第三阶段：然后在 80 ℃的 1 M NaOH 溶液浸泡 2 h，如反应式(5)所示，获得 HA 涂层。

Wang 等[57]利用双向脉冲电沉积工艺在 Mg-Zn-Ca 合金基体上制备了可降解的缺钙型纳米羟基磷灰石(Ca-def HA)涂层。包括两种形态：板条状和絮状(图 5)。n(Ca)：n(P) ＝1：(1.33～1.65)，而一般 HA 的 n(Ca)：n(P) ＝1：1.66 其工艺参数为 0.042 mol/L $Ca(NO_3)_2$、0.025 mol/L $NH_4H_2PO_4$ 和 0.1 mol/L $NaNO_3$；正向脉冲电流密度 10 mA/cm^2、反向脉冲电流密度 20 mA/cm^2，正反占空比为 0.1 和 0.5，沉积时间为 10 ms 和 2 ms，pH 值为 5。这种缺钙型 HA 涂层与基体界面剪切结合强度高达(41.8 ± 2.7)MPa，可有效延缓镁合金在人体中腐蚀和机械强度的降低。具有 HA 涂层的 Mg-Zn-Ca 合金在模拟体液中的最大抗拉强度与基体在空气中的最大抗拉强度接近。

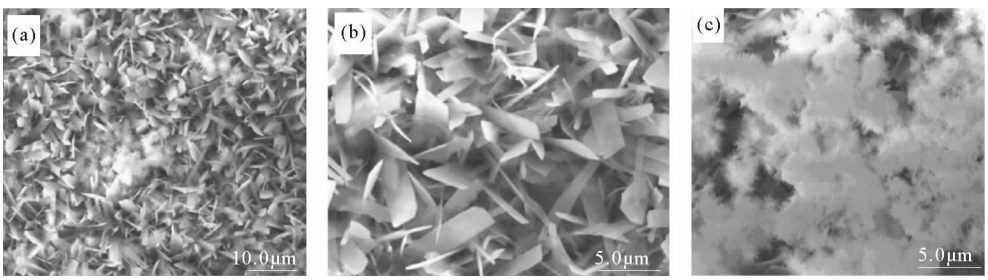

图 5　缺钙型纳米羟基磷灰石 SEM 形貌[59]：(a)板条状低倍，(b)板条状高倍，(c)絮状高倍

Fig. 5　SEM images of the nano calcium-deficient apatite: (a) low magnification; (b) high magnification of the tabular region; and (c) high magnification of the fluffy region

1.3　微弧氧化制备 Ca-P 涂层

李梁梁[58]、常立民[59]等尝试采用微弧氧化技术在镁合金上制备了具有生物可降解性的 Ca-P 涂层，研究发现涂层中的 Ca/P 摩尔比不仅跟反应时间和电压密切相关，也跟电解液中钙离子和磷酸盐的浓度有关。Zhao 等[60]研究了电解液中不同磷源对 Ca-P 涂层耐蚀性的影响，发现磷源为磷酸氢二钠时膜层表面形貌最佳，耐腐蚀性也最好。

1.4　等离子喷涂 Ca-P 涂层

等离子喷涂是利用等离子枪在阴极喷嘴与阳极间产生电弧，HA 粉料经高温(通常可达数千摄氏度以上)加热熔融后以等离子体形式高速喷至基体表面形成 HA 涂层。其优点是获得涂层时间短，涂层尺寸易于控制，与基体结合强度高。高亚丽[61]、郭远军[62]等采用等离子喷涂法在镁合金表面制备了具有生物活性的 TCP ＋ HA 涂层，不仅耐蚀性好，而且结合力强。高亚丽等[7]采用等离子喷涂法以及激光重熔法在镁合金表面制备了 HA 涂层，该涂层具有良好的生物相容性和耐蚀性。镁合金等离子喷涂 HA 涂层存在如下缺点：涂层喷涂温度太高，镁合金表面元素易于烧损；等离子喷涂在形状复杂表面上难以获得厚度均匀的涂层；因热膨胀系数的不同，喷涂后冷却过程中 HA 涂层会因产生裂纹；高温易使 HA 分解形成磷酸三钙(TCP)等其它磷酸钙盐，降低生物活性；原始材料用高纯 HA 粉末，成本高。

2 结语

医用镁合金表面 Ca-P 涂层，特别是磷酸盐转化膜具有良好的耐蚀性能和生物相容性以及生产工艺操作简单、经济，在未来具有很大的发展前景。今后磷酸盐转化膜的研发应注意以下几个方面：

1）安全性：有必要发展环境友好型磷酸盐转化膜制备工艺。虽然磷酸盐转化处理能够有效提高金属表面的耐蚀性能，但常见的镁合金表面磷化处理工艺中含有氟、亚硝酸盐等致癌物质，危害人类的生活环境和健康。需要注意磷化技术应用中的环保问题。

2）稳定性：溶液、工艺稳定性控制以及相关设备的研发。由于磷酸盐转化膜处理工艺存在转化处理液消耗快、成膜不均匀等缺点，还不能满足实际生产的要求，因此需要开发新的高效成膜工艺。

3）功能性：医用镁合金需要有良好的生物相容性，Ca-P 涂层结构简单，功能单一，还不能满足临床实际需要。有必要发展新型复合转化膜涂层研究，可以结合有机涂层发展多层功能性表面涂层。

参考文献：

[1]曾荣昌，柯伟，徐永波，等. Mg 合金的最新发展及应用前景[J]. 金属学报，2001，37(7)：673-685.
ZENG Rongchang，KE Wei，XU Yongbo，et al. Recent development and application of magnesium alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica，2001，37(7)：673-685.

[2]ZENG R，DIETZEL W，WITTE F，et al. Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials[J]. Advanced Engineering Materials，2008，10(8)：B3-B14.

[3]王勇平，蒋垚，毛琳，等. 可降解金属 Mg-Nd-Zn-Zr 镁合金的降解行为[J]. 中国组织工程研究，2013，47：8189-8195.
WANG Yongping，JIANG Yao，MAO Lin，et al. In vitro and in vivo degradation of Mg-Nd-Zn-Zr alloy[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research，2013，47：8189-8195.

[4]曾荣昌，兰自栋，陈君，等. 镁合金表面化学转化膜的研究进展[J]. 中国有色金属学报，2009，19(3)：397-404.
ZENG Rongchang，LAN Zidong，CHEN Jun，et al. Progress of chemical conversion coatings on magne-sium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2009，19(3)：397-404.

[5]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 Rongchang，KONG Linghong，CHEN Jun，et al. Research progress on surface modification of magnesium alloys for medical application[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2011，21(1)：35-43.

[6]黄晶晶，任伊宾，张炳春，等. 可降解镁植入材料表面涂层的制备及其性能[J]. 中国有色金属学报，2007，17(9)：1465-1469.
HUANG Jingjing，REN Yibin，ZHANG Bingchun，et al. Preparation and property of coating on degradable Mg implant[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2007，17(9)：1465-1469.

[7]张春艳，曾荣昌，陈君，等. 镁合金 AZ31 表面液相沉积 Ca-P 生物陶瓷涂层的研究 [J]. 稀有金属材料与工程，2009，38(8)：1363-7.
ZHANG Chunyan，ZENG Rongchang，CHEN Jun，et al. Study on Chemical Deposition of Calcium Phosphate Bioceramic Coating on AZ31 Magnesium Alloy Surface[J]. Rare Metal Materials and Engineering，2009，38(8)：1363-1367.

[8]赵杰，郭磊，付玉平，等. 磷酸三钙涂层镁合金材料的体内降解及组织相容性研究[J]. 稀有金属材料与工程，2013，42(5)：1013-1016.
ZHAO Jie，GUO Lei，FU Yuping，et al. In vivo degradation and biocompatibility of magnesium alloy coated with tricalcium phosphate [J]. Rare Metal Materials and Engineering，2013，42(5)：1013-1016.

[9]张春艳，蔡春瑞，柳歆鹏，等. 氟处理的镁合金表面电化学沉积 Ca-P 涂层的研究[J]. 稀有金属材料与工程，2016(8)：2116-2122.
ZHANG Chunyan，CAI Chunrui，LIU Xinpeng，et al. Calcium phosphate coatings prepared by electrochemical deposition on fluoride-treated magnesium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering，2016(8)：2116-2122.

[10]张春艳，高家诚，曾荣昌，等. 电化学沉积法制备镁基 Ca-P 生物陶瓷涂层的研究[J]. 功能材料，2010，41(6)：952-956.
ZHANG Chunyan，GAO Jiacheng，ZENG Rongchang，et al. Electrochemically deposited Ca-P coatings on magnesium alloy [J]. Journal of Functional Materials，2010，41(6)：952-956.

[11]郭磊，刘魁，高晓宇，等. 磷酸钙涂层的 AZ31B 镁合金材料对成骨细胞功能的影响[J]. 中国现代医学杂志，2009，19(2)：

161-163.
GUO Lei,LIU Kui,GAO Xiaoyu,et al. Effect of magnesium alloy AZ31B coating with calcium phos-phate on cell function of osteoblasts[J]. China Journal of Modern Medicine,2009,19(2):161-163.

[12]SONG Y W,SHAN D Y,CHEN R S,et al. Formation mechanism of phosphate conversion film on Mg-8. 8 Li alloy[J]. Corrosion Science,2009,51(1):62-69.

[13]ZHOU W Q,SHAN D Y,HAN E H,et al. Structure and formation mechanism of phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy[J]. Corrosion Science,2008,50(2):329-337.

[14]CHEN X B,ZHOU X,ABBOTT T B,et al. Double-layered manganese phosphate conversion coating on magnesium alloy AZ91D:Insights into coating formation,growth and corrosion resistance[J]. Surface and Coatings Technology,2013,217(25):147-155.

[15]CUI X J,LIU C H,YANG R S,et al. Duplex-layered manganese phosphate conversion coating on AZ31 Mg alloy and its initial formation mechanism[J]. Corrosion Science,2013,76(2):474-485.

[16]LIU F,SHAN D Y,HAN E H,et al. Barium phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2008,18(S1):344-348.

[17]ISHIZAKI T,MASUDA Y,TESHIMA K. Composite film formed on magnesium alloy AZ31 by chemical conversion from molybdate/phosphate/fluorinate aqueous solution toward corrosion protection[J]. Surface and Coatings Technology,2013,217(25):76-83.

[18]HELLER D K,FAHRENHOLTZ W G,O'KEEFE M J. The effect of post-treatment time and temperature on cerium-based conversion coatings on Al 2024-T3[J]. Corrosion Science,2010,52(2):360-368.

[19]NIU L Y,JIANG Z H,LI G Y,et al. A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology,2006,200(9):3021-3026.

[20]PHUONG N V,MOON S,CHANG D Y,et al. Effect of microstructure on the zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloy AZ91[J]. Applied Surface Science,2013,264(1):70-78.

[21]PHUONG N V,LEE K H,CHANG D Y,et al. Effects of Zn^{2+} concentration and pH on the zinc phosphate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy[J]. Corrosion Science,2013,74(1):314-322.

[22]PHUONG N V,LEE K,CHANG D,et al. Zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloys:A review[J]. Metals and Materials International,2013,19(2):273-281.

[23]ZHANG C Y,GAO J C,ZENG R C,et al. Electrochemically deposited Ca-P coatings on magnesium alloy[J]. Journal of Functional Materials,2010,41(6):952-956.

[24]ZHAO H,CAI S,DING Z,et al. A simple method for the preparation of magnesium phosphate conversion coatings on a AZ31 magnesium alloy with improved corrosion resistance[J]. RSC Advances,2015,5(31):24586-24590.

[25]KE C,POHL K,BIRBILIS N,et al. Protective strontium phosphate coatings for magnesium biomaterials[J]. Materials Science and Technology,2014,30(5):521-526.

[26]ZENG R C, SUN X X, SONG Y W,et al. Influence of solution temperature on corrosion resistance of Zn-Ca phosphate conversion coating on biomedical Mg-Li-Ca alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(11):3293-3299.

[27]ZENG R C,YAN H U,ZHANG F,et al. Corrosion resistance of cerium-doped zinc calcium phosphate chemical conversion coatings on AZ31 magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2016,26(2):472-483.

[28]ZHANG C,GAO J,ZENG R,et al. Corrosion behavior of magnesium alloy AZ31 with calcium phosphate coating in Hank's solution[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,2010,38(5):885-891.

[29]ZHANG C Y,ZENG R C,CHEN J,et al. Study on chemical deposition of calcium phosphate bioceramic coating on AZ31 magnesium alloy surface [J]. Rare Metal Materials and Engineering,2009,38(8):1363-1367.

[30]ZHANG C Y,ZENG R C,LIU C L,et al. Comparison of calcium phosphate coatings on Mg-Al and Mg-Ca alloys and their corrosion behavior in Hank's solution[J]. Surface and Coatings Technology,2010,204(21/22):3636-3640.

[31]CHEN X B,CHONG K,ABBOTT T B,et al. 15-Biocompatible strontium-phosphate and manganese-phosphate conversion coatings for magnesium and Its alloys[J]. Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications, 2015: 407-32.

[32]曾荣昌,兰自栋.镀液温度对AZ31镁合金表面锌钙系磷酸盐转化膜耐蚀性的影响[J].中国有色金属学报,2010,20(8):1461-1466.
ZENG Rongchang,LAN Zidong. Influence of bath temperature of conversion treatment process on corrosion resistance of zinc calcium phosphate conversion film on AZ31 magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2010,20(8):1461-1466.

[33]ZOU Y H,ZENG R C,WANG Q Z,et al. Blood compatibility of zinc-calcium phosphate conversion coating on Mg-1. 33Li-0. 6Ca alloy[J]. Frontiers of Materials Science,2016,10(3):281-289.

[34]CHEN X B,EASTON M A,BIRBILIS N,et al. 10-Corrosion-resistant coatings for magnesium (Mg) alloys[J]. Corrosion Prevention of Magnesium Alloys,2013:282-312.

[35]ZHOU W Q,SHAN D Y,HAN E H,et al. Structure and formation mechanism of phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy[J]. Corrosion Science,2008,50(2):329-337.

[36]SONG Y W,SHAN D Y,CHEN R S,et al. A novel phosphate conversion film on Mg-8. 8Li alloy[J]. Surface And Coatings Technology,2009,203(9):1107-1113.

[37]ZENG R C,LAN Z D,KONG L H,et al. Characterization of calcium-modified zinc phosphate conversion coatings and their influences on corrosion resistance of AZ31 alloy[J]. Surface and Coatings Technology,2011,205(11):3347-3355.

[38]CHEN X B,YANG H Y,ABBOTT T B,et al. Corrosion protection of magnesium and its alloys by metal phosphate conversion coatings[J]. Surface Engineering,2014,30(12):871-879.

[39]SONG Y W,SHAN D Y,CHEN R S,et al. Formation mechanism of phosphate conversion film on Mg-8. 8Li alloy[J]. Corrosion Science,2009,51(1):62-69.

[40]XU L M,WANG X,LEI L,et al. Densification process of cerium-based conversion coatings on AZ31 magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2013,23(11):3135-3140.

[41]WANG C,ZHU S L,JIANG F,et al. Cerium conversion coatings for AZ91D magnesium alloy in ethanol solution and its corrosion resistance[J]. Corrosion Science,2009,51(12):2916-2923.

[42]CHEN X B,NISBET D R,LI R W,et al. Controlling initial biodegradation of magnesium by a biocompatible strontium phosphate conversion coating[J]. Acta Biomaterialia,2014,10(3):1463-1474.

[43]PHUONG N V,MOON S. Comparative corrosion study of zinc phosphate and magnesium phosphate conversion coatings on AZ31 Mg alloy[J]. Materials Letters,2014,122(5):341-344.

[44]ZENG R C,ZHANG F,LAN Z D,et al. Corrosion resistance of calcium-modified zinc phosphate conversion coatings on magnesium-aluminium alloys[J]. Corrosion Science,2014,88(6):452-459.

[45]HAWKE D,ALBRIGHT D L. A phosphate-permanganate conversion coating for magnesium[J]. Metal Finishing,1995,93(10):34-68.

[46]XIAO X,YU H Y,ZHU Q S,et al. In Vivo Corrosion Resistance of Ca-P Coating on AZ60 Magnesium Alloy[J]. Journal of Bionic Engineering,2013,10(2):156-161.

[47]XU L P,PAN F,YU G N,et al. In vitro and in vivo evaluation of the surface bioactivity of a calcium phosphate coated magnesium alloy[J]. Biomaterials,2009,30(8):1512-1523.

[48]WANG Q,TAN L L,XU W L,et al. Dynamic behaviors of a Ca-P coated AZ31B magnesium alloy during in vitro and in vivo degradations[J]. Materials Science and Engineering B,2011,176(20):1718-1726.

[49]张春艳,柳歆鹏,黄佳祈,等.镁合金表面氟转化层降解过程的电化学阻抗谱[J].中国有色金属学报,2015,25(2):401-407.
ZHANG Chunyan,LIU Xinpeng,HUANG Jiaqi,et al. Degradation process of fluorine conversion coating on magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2015,25(2):401-407.

[50]BAKHSHESHI-RAD H R,HAMZAH E,DAROONPARVAR M,et al. In-vitro corrosion inhibition mechanism of fluorine-doped hydroxyapatite and brushite coated Mg-Ca alloys for biomedical applications[J]. Ceramics International,2014,40(6):7971-7982.

[51]HAN J J,WAN P,SUN Y,et al. Fabrication and evaluation of a bioactive Sr-Ca-P contained micro-arc oxidation coating on magnesium strontium alloy for bone repair application[J]. Journal of Materials Science and Technology,2016,32(3):233-244.

[52]SINGH S S,ROY A,LEE B E,et al. A study of strontium doped calcium phosphate coatings on AZ31[J]. Materials Science and Engineering C,2014,40:357-365.

[53]邹玉红,陈月,胡敏,等. AZ31 镁合金表面 Zn-Ca-P 涂层的体外血液相容性[J]. 中国组织工程研究,2016,20(25):3720-3725.

ZOU Yuhong, CHEN Yue, HU Min, et al. Hemocompatibility of zinc-calcium-phosphate coating on the surface of AZ31magnesium alloy in vitro[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research,2016,20(25):3720-3725.

[54]BAI K F,ZHANG Y,FU Z Y,et al. Fabrication of chitosan/magnesium phosphate composite coating and the in vitro degradation properties of coated magnesium alloy[J]. Materials Letters,2012,73:59-61.

[55]TAN L L,WANG Q,GENG F,et al. Preparation and characterization of Ca-P coating on AZ31 magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2010,20(S2):648-654.

[56]SONG Y W,SHAN D Y,HAN E H. Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for biomaterial application[J]. Materials Letters,2008,62(17/18):3276-3279.

[57]WANG H X,GUAN S K,WANG X,et al. In vitro degradation and mechanical integrity of Mg-Zn-Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process[J]. Acta Biomaterialia,2009,6(5):1743-1748.

[58]李梁梁,姚忠平,刘新荣,等. 镁合金微弧氧化陶瓷膜的制备及耐蚀性能[J]. 金属热处理,2009,34(8):19-22.

LI Liangliang,YAO Zhongping ,LIU Xinrong,et al. Preparation and corrosion resistance of micro-arc oxi-dation ceramic coating on magnesium alloy[J]. Heat Treatment of Metals,2009,34(8):19-22.

[59]常立民,徐丹丹,刘伟. 不同磷源制备的镁合金微弧氧化生物陶瓷膜的性能比较[J]. 材料保护,2011,44(11):21-24.

[60]ZHAO Q M,GUO X,DANG X Q,et al. Preparation and properties of composite MAO/ECD coatings on magnesium alloy [J]. Colloids and Surfaces B:Biointerfaces,2013,102(2):321-326.

[61]高亚丽,熊党生. 医用镁合金等离子喷涂羟基磷灰石涂层研究[J]. 材料热处理学报,2011,32(1):109-113.

GAO Yali,XIONG Dangsheng. Study on plasma sprayed hydroxyapatite coating on magnesium alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment,2011,32(1):109-113.

[62]郭远军,宁成云,谭帼馨,等. 镁合金表面等离子喷涂钙/磷涂层在 SBF 中的降解行为研究[J]. 稀有金属材料与工程,2012,41(11):1995-1999.

GUO Yuanjun,NING Chengyun,TAN Guoxin,et al. Degradation of calcium/phosphorus coating plasma sprayedon magnesium alloy in SBF solution[J]. Rare Metal Materials and Engineering,2012,41(11):1995-1999.

(责任编辑:吕海亮)