

原创研究

医用镁合金表面羟基磷灰石涂层的水热合成及其耐腐蚀性

Shifeng Wen^{*}, Xianglei Liu, Jiahui Ding, Yulai Liu, Ziting Lan, Zimeng Zhang, Guangmeng Chen

中国西安西北工业大学力学与土木建筑学院, 邮编: 710129

文章信息

关键词: 医用镁合金 氢氧化磷灰石涂层 耐腐蚀性 电化学

摘要

生物医用镁合金植入人体早期的腐蚀控制是决定其良好性能的重要措施。目前, 沉积磷酸钙生物涂层是最有效的解决方案。本文在 AZ31B 镁合金表面通过水热法合成了羟基磷灰石 (HAP) 涂层, 并研究了水热合成温度、时间和溶液浓度的影响机制。提出了不使用 DCPA (磷酸氢钙) 合成羟基磷灰石涂层的条件和沉积机制。通过场发射电子扫描显微镜 (FESEM) 观察涂层表面形貌, 利用能谱仪 (EDS) 分析材料中微量元素种类和含量, 采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析涂层表面的官能团信息。通过电化学测试研究了不同实验组的耐腐蚀性。结果表明, 当磷酸钙溶液浓度为 0.1 摩尔/升, 钙磷比为 1.67 时, 涂层具有更好的形貌结构和耐腐蚀性, 羟基磷灰石晶体的钙磷比达到 1.58, AZ31B-HAP 涂层的裸金属自腐蚀电位从 1.51 伏提高到 1.18 伏, 阻抗值达到 1.0 10⁵ 欧姆·平方厘米, 有效延缓了镁合金基体的早期腐蚀。

1. 简介

近年来, 可生物降解的镁合金在生物材料领域掀起了新的应用热潮 [1], 但它们在人体内存在腐蚀速率过快的问题, 镁合金表面沉积羟基磷灰石涂层仍是有效的解决办法 [2]。低温条件下的物理沉积技术和湿化学技术 [3,4] 更适合生物涂层的沉积和应用 [5]。在较低温度下, 磷酸钙

(CaP) 在镁基底上的沉积能够减少制备过程中对基体机械性能的不利影响。因此, 有必要选择一种合适的低温制备方法在镁合金表面制备羟基磷灰石涂层。

磷酸钙生物涂层种类繁多, 主要有 DCPA (CaHPO₄)、DCPD (CaHPO₄·2H₂O)、OCP (八钙磷酸盐, Ca₈H₂(PO₄)₆·5H₂O) 和 α-TCP (Ca₃(PO₄)₂)、β-TCP (Ca₃(PO₄)₂)、羟基磷灰石

(HAP) 等。这些具有不同性能的涂层可应用于具有不同功能要求的金属植入物表面, 以改善植入物与人体组织接触面的性能 [6]。羟基磷灰石是人体骨骼的主要成分, 占骨骼的 60% - 70%, 具有出色的生物相容性, 被广泛用作组织替代材料和金属植入物的涂层材料。水热法主要用于合成晶体、沸石和陶瓷粉末 [7]。其基本原理是在密闭的釜内加热, 创造高温高压的反应环境, 并以水或有机溶剂作为反应介质来制备纳米材料。因此, 在化工行业中, 水热法通常用于合成羟基磷灰石粉末 [8], 但将羟基磷灰石涂层水热沉积在镁合金表面是一种新提出的合成工艺。广本幸子等人 [9] 通过改变不同 pH 值在纯镁、AZ31 和 AZ61 金属基底上成功合成了羟基磷灰石涂层, 并研究了浓度对涂层表面形貌和成分的影响。李凯凯等人 [10] 采用水热法在 ZK60 镁合金基底上合成了保护性磷酸钙复合涂层, 其内层和外层分别由缺钙羟基磷灰石 (Ca-def HA) 和二磷酸钙 (DCPA) 组成。然而, 其影响机制

^{*} Corresponding author.

E-mail address: wenshifeng@nwpu.edu.cn (S. Wen).

<https://doi.org/10.1016/j.pns.2020.12.013>

Received 13 April 2020; Received in revised form 7 December 2020; Accepted 31 December 2020

Available online 9 March 2021

1002-0071/© 2021 Chinese Materials Research Society. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

表 1
AZ31B 镁合金的化学成分。

AZ31B 镁合金	铝	锌	锰	西	铁	你	铜	镁
千克/百分比	2.98	0.843	0.34	0.014	0.0021	0.001	<0.0005	巴尔

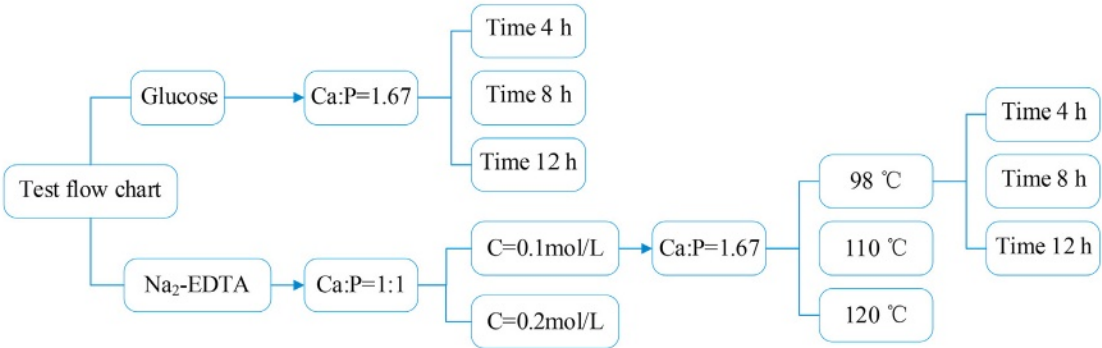


图 1. 实验方案流程图。

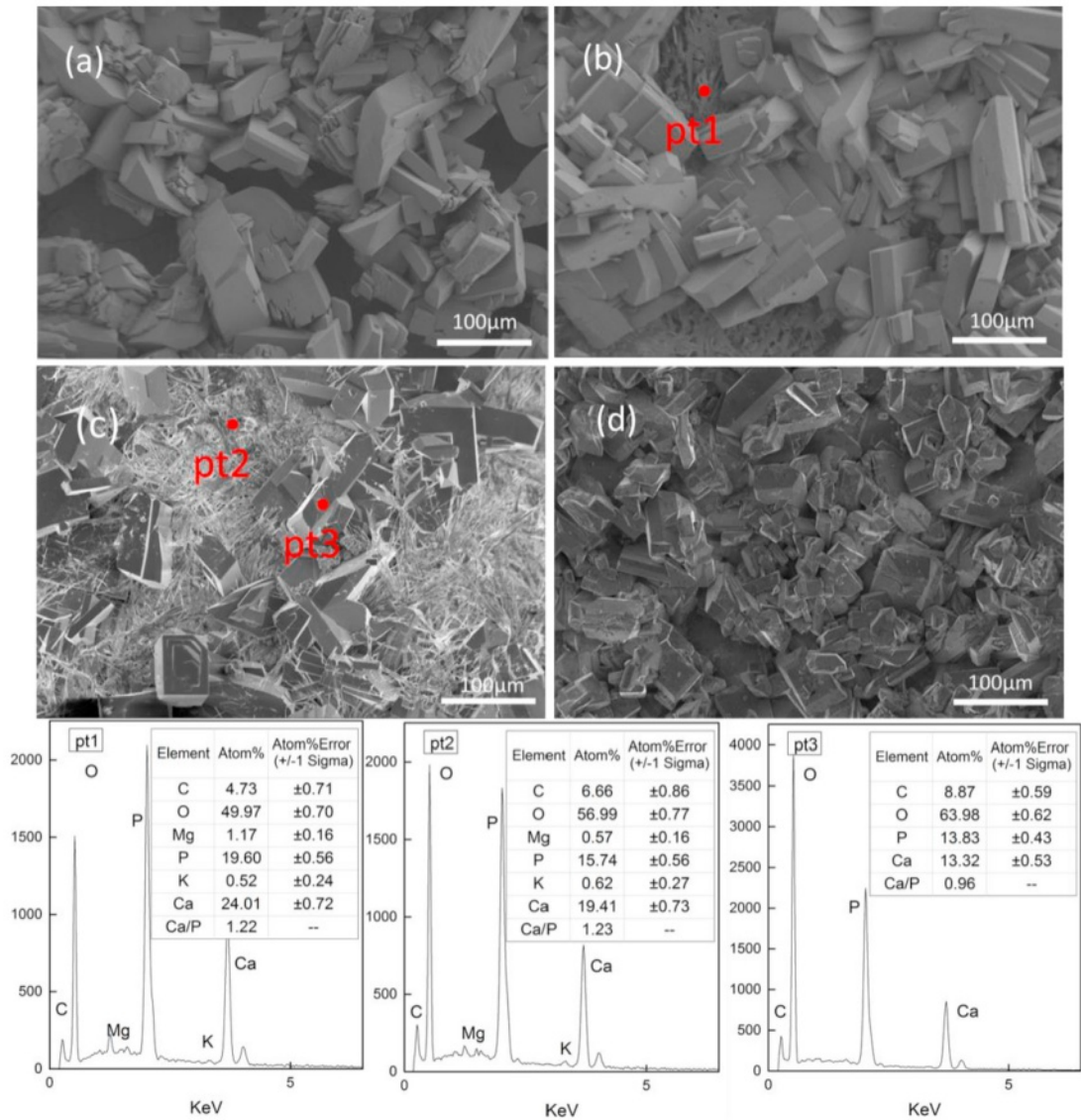


图 2. 葡萄糖水热合成磷酸钙涂层的扫描电子显微镜 (SEM) 图及能谱分析, Ca/P ¼ 1.67。 (a) 4 小时; (b) 8 小时; (c) 12 小时; (d) 对照组: 8 小时未加 C₆H₁₂O₆。

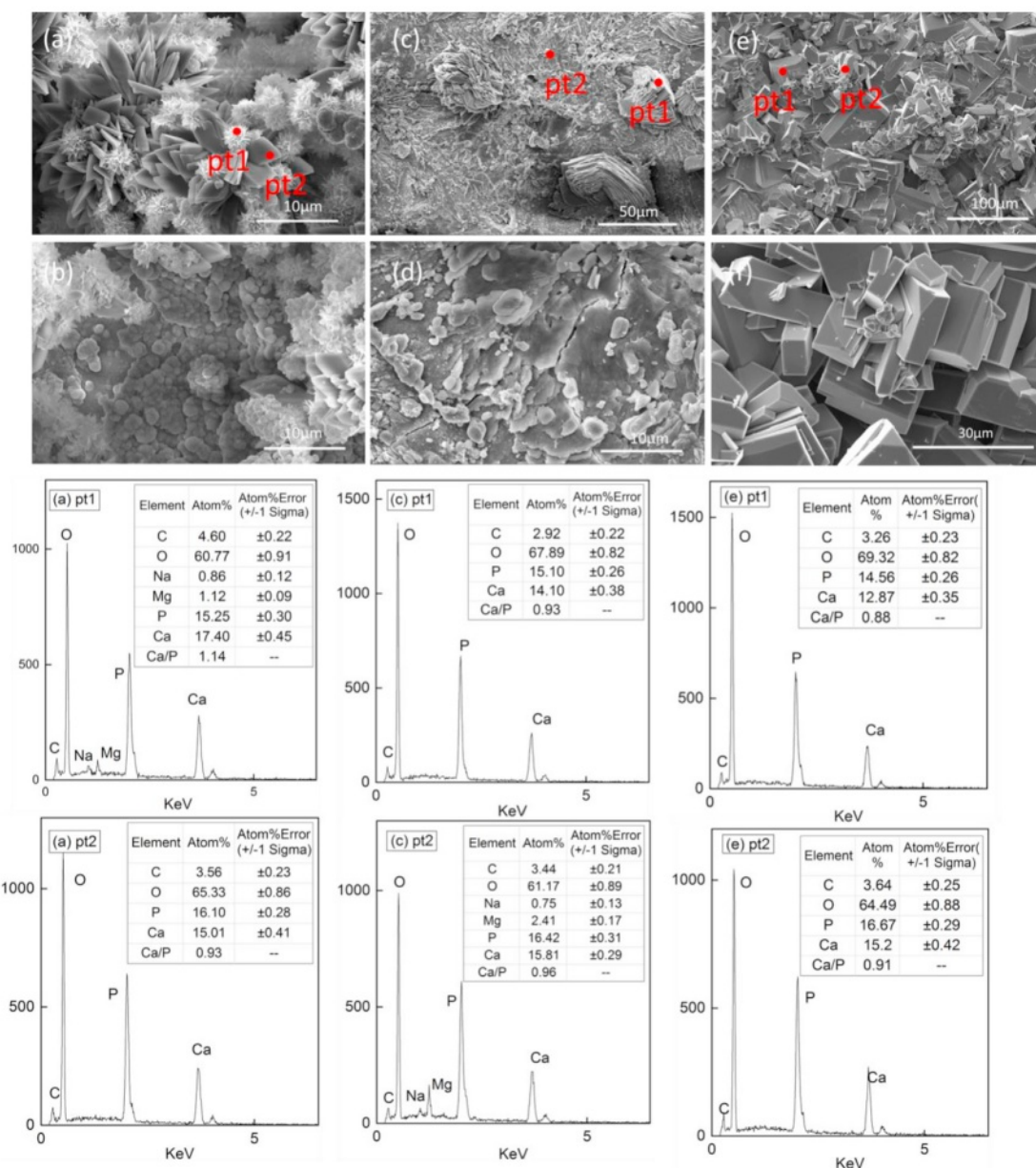


图3. 钙磷比为1:1的水热合成磷酸钙涂层的扫描电子显微镜 (SEM) 图像及能谱分析 Na₂-EDTA 0.1 摩尔/升 (a) (b) ; 0.2 摩尔/升 (c) (d) ; 对照组: 未添加 Na₂-EDTA (e) (f)。

水热法在羟基磷灰石涂层制备方面的原理尚未完全阐明, 所制备涂层的降解机制也尚不明确, 这需要进一步研究。阿西夫·阿里等人[11]以磷酸二铵 ((NH₄)₂HPO₄) 和硝酸钙 (Ca(NO₃)₂·4H₂O) 为起始试剂, 在 AZ91-3Ca 镁合金表面沉积了磷灰石 (CaHPO₄) 涂层, 动电位极化扫描结果表明, CaP 涂层使镁合金的腐蚀速率降低了 80%。Sachiko Hiromoto 等人[12]进行了体内植入实验, 发现 HAP-AZ31 涂层的腐蚀速率比 OCP-AZ31 涂层降低了约 20%。这表明含其他相的复合涂层的耐腐蚀性不如纯 HAP 涂层, 因此纯 HAP 涂层的沉积是进一步降低腐蚀速率的实验方向[13-15]。在一定条件下, 低结晶度的 OCP 和 DCPD 可以转化为低溶解度的 HAP 作为前驱体[16]。因此, 研究羟基磷灰石晶体的生长机制以及不同磷酸钙相的沉淀行为具有十分重要的意义。

本文采用水热合成法在镁合金表面制备了具有花瓣状结构的羟基磷灰石涂层, 研究了螯合剂、反应物浓度、钙磷比、水热合成时间和合成温度对涂层的影响机制, 并提出了水热合成涂层的沉积机制。结果表明, 所制备的羟基磷灰石涂层抑制了镁合金的点蚀, 提高了镁合金的耐腐蚀性。

2. 测试材料与方法

基底材料为 AZ31B, 将其切割成方形试样 (10 毫米 × 10 毫米 × 2 毫米)。该合金的具体成分见表 1。试样先用 2000# 碳化硅砂纸机械抛光, 然后分别用乙醇和去离子水超声清洗 5 分钟, 最后在空气中自然干燥。选用硝酸钙和磷酸二氢钾试剂作为钙离子和磷酸离子的来源。葡萄糖 (C₆H₁₂O₆) 和乙二醇二钠

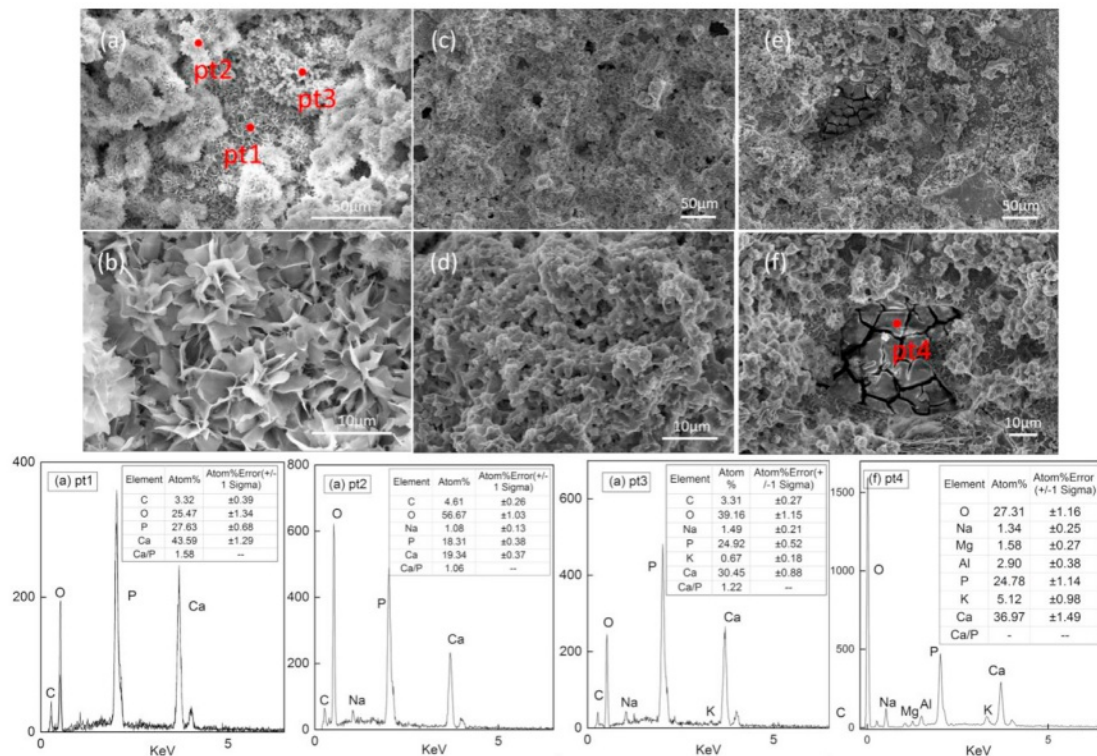


图 4. 不同水热温度下 Ca/P ¼ 的 Na₂-EDTA 水热合成羟基磷灰石涂层的扫描电子显微镜 (SEM) 图及能谱分析 Na₂-EDTA

1.67:1.

(a) (

b) 98 °C; (c) (d) 110 °C; (e) (f) 120 °C; (b) (d) (f) 分别是 (a) (c) (e) 的放大版。

选择了葡萄糖和乙二胺四乙酸钠 (Na₂-EDTA) 作为添加剂。葡萄糖能够在水溶液中与金属离子配位[17,18]。当 pH 值调至 6 时, EDTA 会解离出 H₂Y²⁻ 离子[19], 可用于螯合镁离子。此外, H₂Y²⁻ 离子对 Ca²⁺ 也有很强的螯合作用, 有助于提高基质上的 Ca²⁺ 浓度。

在测试方案中, 研究了螯合剂的效果、钙和磷的浓度、溶液处理温度、水热时间和钙磷比对反应釜中合成涂层性能的影响。采用分层优化方法来控制单变量的探索, 例如选择最佳浓度, 并在此浓度下探究其他因素的影响。

图 1 为实验方案流程图。在设计过程中, 首先将葡萄糖作为螯合剂加入。当溶液中钙磷比设定为 1.67:1 时, 在溶液中进行 4 小时、8 小时和 12 小时的水热处理后获得涂层。其次, 选择 Na₂-EDTA 作为添加剂, 它可以直接与基底表面的 Ca²⁺ 螯合形成单分子层。研究了 Ca²⁺ 浓度、温度、合成时间和钙磷比的影响。温度设定应低于 200 °C, 以确保基体的机械性能。水热合成反应在定制的聚四氟乙烯反应器内衬中进行。选用高低温试验箱以确保加热速率为 5 °C/min, 且设备能满足温度范围误差为 0.1 °C。

通过场发射扫描电子显微镜 (蔡司, GeminiSEM 300) 和 EDS 能谱仪 (牛津, MAX 80) 对样品的表面形貌和元素组成进行了测量。采用傅里叶变换红外光谱仪 (赛默飞世尔科技, IS10 AKX1401250) 来区分这些磷酸盐离子的功能基团, 以区分涂层的表面成分和键合关系。测试件 (工作电极) 通过电化学工作站 (CorrTest, CS350) 进行了电化学阻抗谱测试。

将涂覆后的样品浸入 37 °C 的水浴中, 水浴中含 100 毫升磷酸盐缓冲溶液 (PBS), 该溶液可维持稳定的 pH 值 7.4, 与人体体液相似。PBS 的成分是: 8 克/升的 NaCl、0.2 克/升的 KCl、1.44 克/升的 Na₂HPO₄ 和 0.24 克/升的 KH₂PO₄。

3. 测试结果

3.1. 水热复合涂层的微观结构与成分

图 2 展示了不同时间葡萄糖水热处理下复合涂层的表面形貌。对照组见图 2 (d)。(a) (b) (c) 分别为葡萄糖水热处理 4 小时、8 小时和 12 小时的样品的微观结构。在最初的 4 小时内, 表面形成了具有单一结构的 DCPA 层。当水热时间延长至 8 小时时, 形成了针状外层羟基磷灰石。经过 12 小时处理后形成的最终复合涂层形成了针状结构, 减少了表面微孔, 形成了防止腐蚀溶液与基体表面直接接触的涂层结构, 如 (c) 所示。

通过改变金属螯合剂的添加剂类型以及在金属表面形成的单分子层, 以持续提高反应界面处 Ca²⁺ 的浓度。图 3 展示了 Na₂-EDTA 水热合成磷酸钙涂层的扫描电子显微镜 (SEM) 图像和能谱分析。溶液中的 Ca-P 比例均设定为 1:1。图 3 (e) 为未添加 Na₂-EDTA 的对照组, 在表面生长出大量 Ca-P 比例接近 1 的长方体晶体。显然, CaHPO₄ 沉积在基底表面。在水热处理溶液中添加 Na₂-EDTA (如图 3 (a) (b) 所示), 不仅生成了单一的 CaHPO₄ 晶体, 还形成了底层致密的磷灰石涂层和球状磷酸钙。根据 (a) pt2、(c) pt1、(e) pt1-2, 辐射状花瓣形和块状晶体均为 DCPA。在

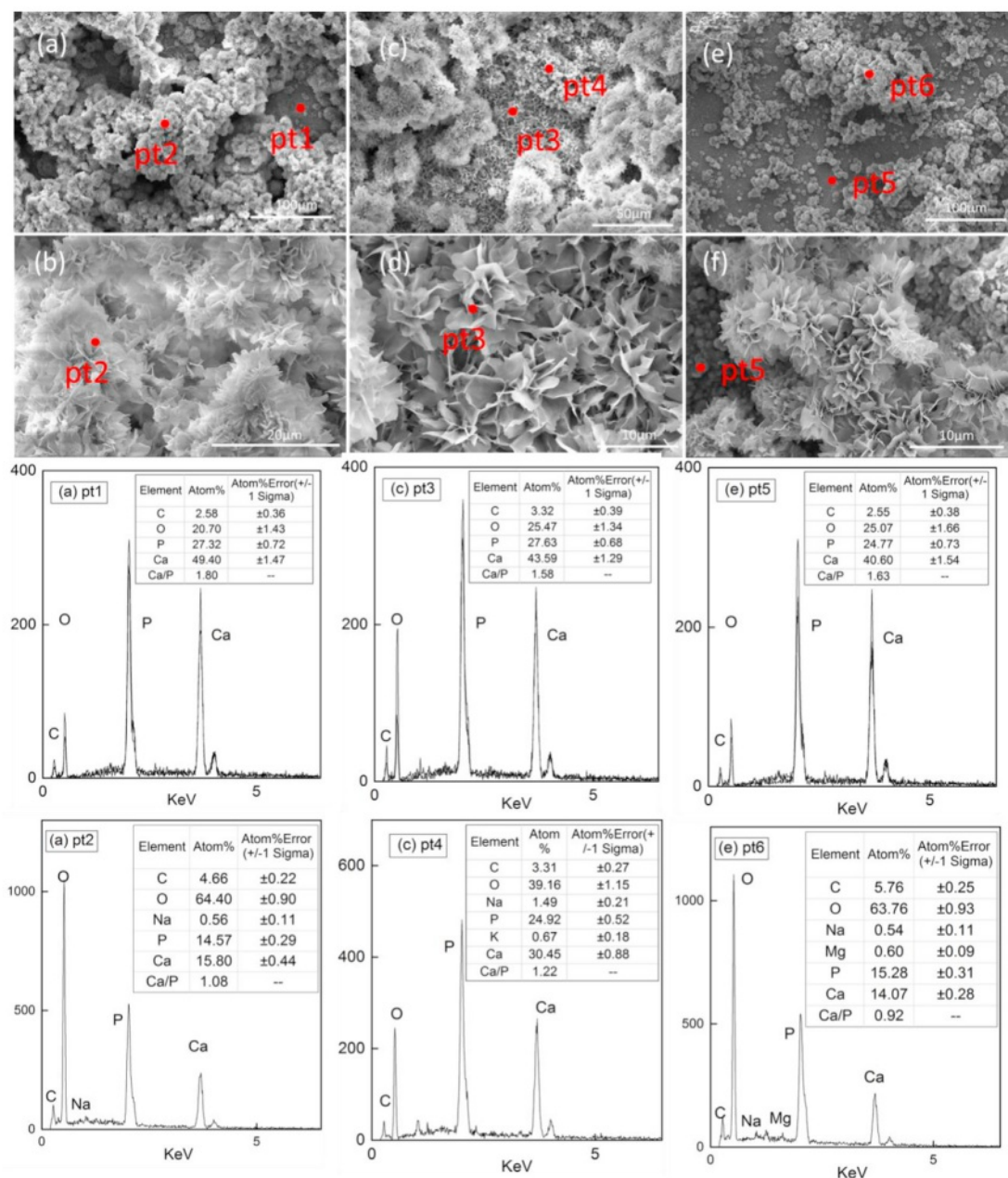


图 5. 不同水热时间下水热合成羟基磷灰石涂层的扫描电子显微镜 (SEM) 图及能谱分析。(a) (b) 4 小时; (c) (d) 8 小时; (e) (f) 12 小时; (b) (d) (f) 分别为 (a) (c) (e) 的放大图。

结论是, 磷酸二钙容易在基质表面生长, 并呈现出不同的晶体形态。

从上述实验结果可以看出, 改变钙磷比或螯合剂会影响涂层中的相组成。无论选择哪种添加剂, DCPA 晶体都容易在涂层结构中沉淀和沉积。如前所述, 当 Ca/P 为 1:1 时, 在 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 的作用下, 形成了混合涂层结构。DCPA 晶体在几个部位迅速生长为放射状晶体形态, 而非立方体形状, 这与葡萄糖沉积的情况不同。这可能是由于在不同螯合剂的作用下, DCPA 和 HAP 的生长顺序不同。 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 是一种强螯合剂, 因为它有四个孤对电子。它在溶液中迅速螯合并表面沉积, 同时 DCPA 在表面异质成核生长, 这两个反应同时发生, 从而形成 HAP-DCPA 涂层。从实验现象来看, 葡萄糖仅与镁反应

形成羧基, 并参与羟基磷灰石的水热沉积[17], 且该反应发生在后期沉积过程中, 而添加剂 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 可为 HAP 晶体提供更好的成核条件。钙/磷摩尔比和螯合剂在促进羟基磷灰石的成核过程中起着关键作用。

3.2. 水热法羟基磷灰石涂层的微观结构与成分

为了进一步合成羟基磷灰石涂层, 将溶液中的钙磷比调整至 1.67。不同温度下 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 水热沉积涂层如图 4 所示。沉积的涂层分为两层。根据 (a) pt1, 底层形成了稳定的片状羟基磷灰石结构, 钙磷比高达 1.58。羟基磷灰石涂层的晶体形态与文献[3,20]中相关羟基磷灰石涂层的形态一致。钙磷比在羟基磷灰石的生长过程中起着重要作用。

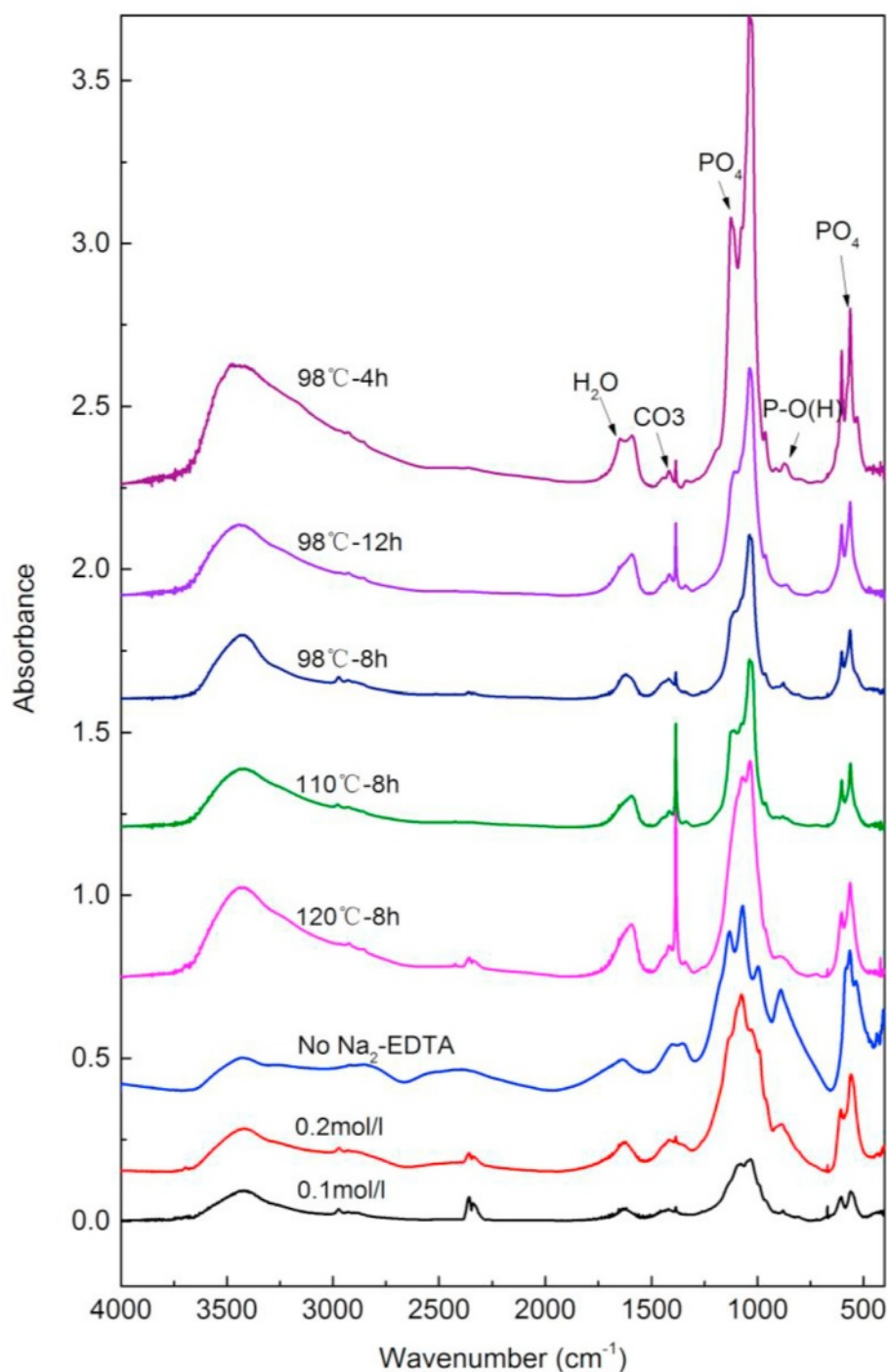


图 6. 在不同实验条件下 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 水热合成的磷酸钙涂层的傅里叶变换红外光谱图。

涂层。增加的钙磷比抑制了二钙磷酸盐的生长，并在成核过程中促进了羟基磷灰石（HAP）的生长。研究发现，HAP 涂层的形态受水热溶液中实验温度的影响。在 110°C 和 120°C 的合成温度下，涂层表面出现了孔隙和未沉积区域。在 120°C 时，甚至基底表面也被含镁和铝的腐蚀产物所覆盖。这表明在水热过程中，过高的温度影响了 HAP 晶体的异质成核和晶体生长，这被认为是由于大量 Mg^{2+} 生成了基体的腐蚀过程，抑制了 HAP 在界面处的成核。而均匀的 HAP 涂

层层依赖于涂层与镁基体的良好结合，确保初始晶体生长的结合面完整无损。在水热合成环境温度为 98°C 时，可在 AZ31B 镁合金基底表面沉积 1 微米厚的片状 HAP 涂层。

为了探究片状羟基磷灰石（HAP）的生长情况，实验温度被控制在 98°C 。图 5 (a) (c) 和 (e) 分别展示了在 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 作用下 4 小时、8 小时和 12 小时所沉积的涂层。从初始阶段开始，表面的多孔层和其下方的致密层贯穿整个过程。根据 pt1、pt3 和 pt5 的能谱分析，下方的 Ca/P 分别为 1.80、1.58 和 1.63。元素仅包含 C、O、P 和 Ca，且

表 2
在不同条件下通过 Na₂-EDTA 水热法合成的磷酸钙涂层的红外吸收峰位置 (单位: cm⁻¹)。

测试组	水 (分子式)	PO ₄	P-O(H) 可以翻译为: 磷-氧 (氢)	CO ₃	元素
0.1 摩尔每升	3700 - 2600 (3421) 1630	1092/1078/1049/1032/994/962 (第 3 版) 604/559 (第 4 版)	918/880 (第 2 版)	1420 (v3) 668 (夏普)	ACP DCPA
0.2 摩尔每升	3700 - 2600 (3421) 1624	1132/1075/1028/990/960 605/558	883	1420 (v3) 668 (夏普)	HAP DCPA DCPA
无乙二胺四乙酸 (无 EDTA)	3700 - 2600 (3427) 1638	1130/1068/996 563/534	889	1352/1400	
120 C - 8 小时	3700 - 2600 (3439) 1595	1071/1033/963 602/562	882	1415 (v3) 668 (夏普)	HAP
110 摄氏度 8 小时	3700 - 2600 (3415) 1592	1110/1075/1036/961 601/560	878	1415 (v3) 669 (高音)	HAP
98 C-8 小时	3700 - 2600 (3418) 1617	1108/1075/1036/964 601/562	877	1420 (v3) 668 (夏普)	HAP
98 C-12 小时	3700 - 2600 (3439) 1630	1108/1074/1036/963 601/561	860	1416 (第 3 版)	HAP
98℃ 4 小时	3700 - 2600 (3481) 1591/1649	1124/1113/1074/1037/1026/963 601/561/529	910/873	1416 (第 3 版)	HAP
PO ₄ /HPO ₄ 参考文献中的高峰 [21]					
DCPA		1137 对比 / 1058 对比 / 987 对比 580 米/535 英尺	880 米。		
ACP		1105 秒/1075 秒/1055 秒/1035 秒/1025 秒/962 周	910 万/865 万		
HAP		1092 转/分 (s.) /1040 转/分 (v.s.) /962 瓦 (w.) 631 米/601 米/575 米 (海拔) /561 米			
HAP		1093 秒/1057 秒/1034 毫秒 962 (清晰) 633 米/604 米/565 米			

w. 弱, m. 中等, v. 很, s. 强, sh. 肩部。

底部沉积晶体的钙磷比接近羟基磷灰石 (HAP) 的钙磷比, 因此底层涂层的成分被认为是羟基磷灰石。可以观察到底层形貌 (d) 和 (f) 是结晶良好的片状羟基磷灰石晶体结构。由于基底中引入了钠离子, pt2、pt4 和 pt6 的 EDS 能谱图中钙磷比降低, 溶液中这些阳离子浓度的降低更有利于高纯度羟基磷灰石的沉积。随着水热时间的增加, 表面结合程度较差的结构 (如图 (c) (e) 所示) 减少。然而, 水热时间的延长增加了底层致密羟基磷灰石层的厚度, 这有利于片状羟基磷灰石晶体的生长。

要获得高纯度片状羟基磷灰石晶体和致密层状结构, 影响因素众多。从反应动力学的角度来看, 提高界面处 Ca²⁺ 的浓度能够吸附大量诸如 PO₃⁻ 等阴离子。

4, 这能够形成良好的羟基磷灰石晶体
镀膜环境[21]。基底腐蚀也会影响整个镀膜过程, 因此必须避免由于浓度、温度或镀膜时间过长而在表面形成凹坑、

裂纹、空洞和未覆盖区域。

3.3. 红外光谱分析

图 6 展示了在不同条件下沉积的磷灰石涂层的红外光谱分析结果。当钙磷比为 1:1 且溶液浓度为 0.1 摩尔/升时, 出现了 PO₃⁻ 和 CO₃ 的峰, 根据 OCP 中 PO₃⁻ 的峰吸收情况 (见表 2), 910 厘米⁻¹ 和 865 厘米⁻¹ 处的弱谱带为 POH 的面外弯曲模式, 这通常被认为是 OCP 的典型特征。如图 3 (a) 所示, 毛球和其下的磷灰石成分中均含有 OCP。在溶液浓度为 0.2 摩尔/升且钙磷比为 1:1 的条件下, 出现了 PO₃⁻ (v3 和 v4) 的吸收峰。

出现在红外光谱图中。在 3400 cm⁻¹ 和 1624 cm⁻¹ 处有两个水分子的吸收峰。此外, 还有一个 CO₃ 吸收峰。根据相应红外光谱图的对比分析, 合成涂层的结构成分是 DCPA 和 3 的层状混合物。

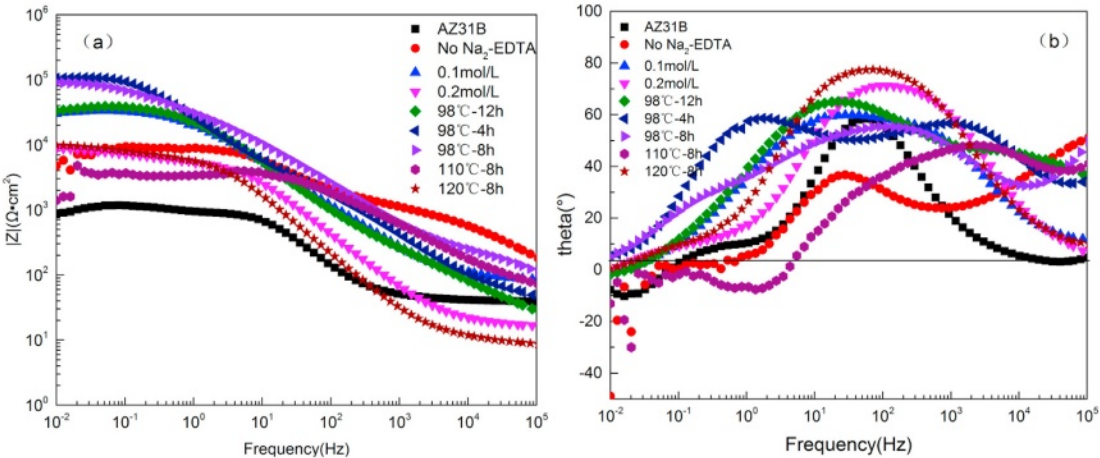


图 7. 不同实验条件下 Na₂-EDTA 水热合成钙磷涂层的波特图 (a) 阻抗模量 - 频率 (b) 相位角 - 频率。

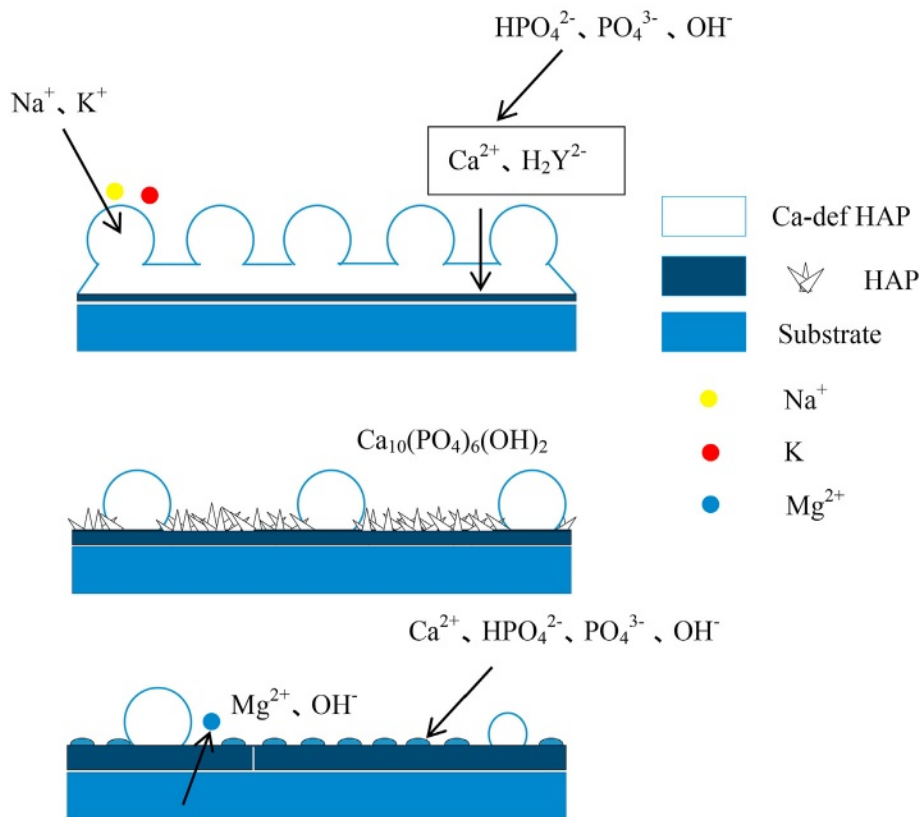


图 8. 水热合成羟基磷灰石涂层的沉积机制。

缺钙的羟基磷灰石。未添加乙二胺四乙酸二钠 (Na₂-EDTA) 的对照组显示, PO₃ 的吸收峰

表 2 中 DCPA 的吸收峰。在某些组中 1384 cm⁻¹ 处的尖锐吸收峰是由于在合成过程中羟基磷灰石样品溶液中保留了硝酸根离子所致。

溶液中的钙磷比调整为 1.67:1, 在 120 °C-8 小时、110 °C-8 小时、98 °C-8 小时和 98 °C-12 小时的各组条件下进行实验。不同温度下红外吸收光谱的特征相似, 合成的涂层均为羟基磷灰石涂层, 与文献[22]中的 PO₄ 吸收峰特征相符。同时, 与图 5 中能谱扫描的结论一致, 在钙磷比为 1.67 的条件下沉积的 HAP 涂层结构完整。此外, 多孔层频繁的离子交换能够有效延缓或推迟底层涂层的溶解, 在沉积过程和腐蚀阶段都起到了积极的作用。

3.4. EIS 测试

图 7 展示了 Na₂-EDTA 水热涂层的阻抗波特图。根据相位角 - 频率图, 线 0 以下出现的负相角常数区域为感抗区 [23]。在侵蚀环境中, 对照组中 DCPA 块状晶体之间存在渗透通道, 因此与基体直接接触的溶液产生了感抗和点蚀 [24]。实验条件设定为 Ca/P 为 1:1, 磷酸钙溶液浓度为 0.1 摩尔/升时, 阻抗值达到 3.3 × 10⁻⁴ 欧姆 · 平方厘米, 与基体的 8.5 × 10⁻² 欧姆 · 平方厘米相比, 显著增加。实验组溶液浓度为 0.2 摩尔/升时, 阻抗值降至 8.8 × 10⁻³ 欧姆 · 平方厘米。涂层的形貌特征表明, 晶体的过度成核率导致涂层的层状

生长无序, 并产生了微米级的坑洞和裂纹, 从而导致涂层的耐腐蚀性下降。这表明溶液浓度过高不利于涂层的沉积。

在不同温度下沉积的羟基磷灰石涂层的相位角 - 频率图中, 110 °C 时也出现了感抗。当温度过高时, 腐蚀介质通过与基体接触腐蚀表面空洞, 涂层的耐腐蚀性无法得到改善。当温度设定为 98 °C 时, 涂层的阻抗值明显高于基体阻抗值, 达到 1.0 × 10⁻⁵ Ω · cm²。沉积 8 小时的羟基磷灰石涂层表面结晶度良好, 能够抵御氯离子溶液的腐蚀。

3.5. 涂层沉积机制

根据水热合成时间的影响, 本文提出了水热合成涂层随时间变化的沉积机制模型, 如图 8 所示。在初始基底上生长出薄的羟基磷灰石, 上层多孔堆积的磷灰石表明钙离子在磷灰石晶体结构的水化层通道中发生交换, 从而形成缺钙磷灰石层。初始沉积过程决定了涂层在后续阶段能否生长出性能良好的涂层结构。乙二胺四乙酸 (EDTA) 的离子化 HY²⁻ 离子在镁合金基体表面螯合 Ca²⁺, 其 Ca²⁺ 浓度迅速增加并持续被吸附。阴离子 HPO₄²⁻

4, 采购订单 4, 运营成本

进一步被吸附的羟基磷灰石 (HAP) 和磷酸钙 (OCP)

转化为羟基磷灰石 (HAP) 的物质在界面处发生反应。可能的反应方程式如式 (1) 和式 (2) 所示。随后, 上层涂层进一步脱落, 底层的羟基磷灰石沉积物增厚。然而, 在后期的水热阶段, 随着反应物离子浓度的降低, 羟基磷灰石的生长形态发生变化, 涂层表面成分中出现了镁元素[8,25]。

在水热反应过程中, 晶体成核速度的

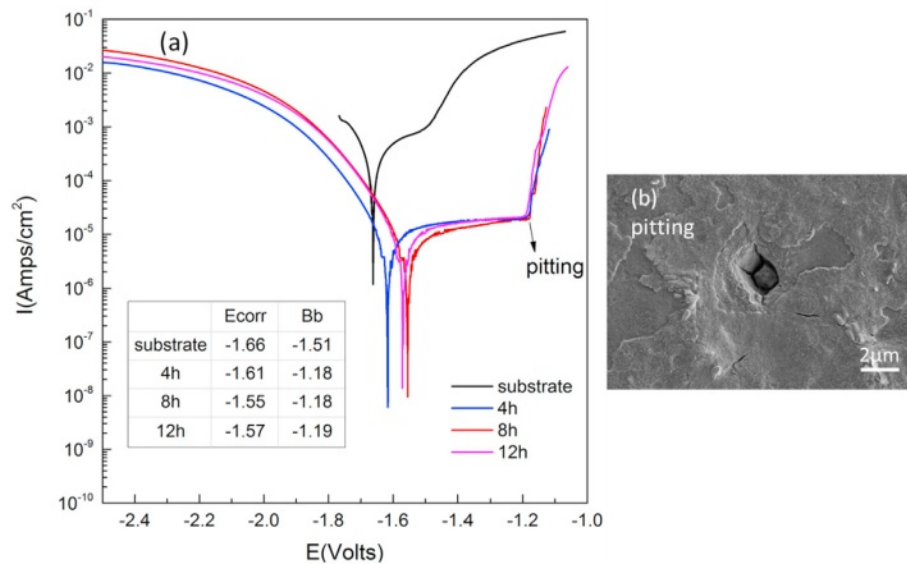
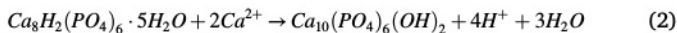
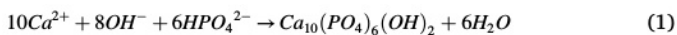


图 9. AZ31B 镁合金及 HP 涂层的极化曲线 a) 极化曲线显示在 23°C 下浸泡于硼氟溶液后镁合金的腐蚀情况

1 小时

松散的层状结构形成速度快，但正是由于生长过快导致了附着力差、不完整以及团聚现象。相比之下，底面基底表面的晶体生长速度适中，形成了良好的结构。也就是说，随着时间的推移，羟基磷灰石涂层能够完全沉积在镁合金基底表面。



通过进行动电位极化测试研究了水热时间对 HAP 涂层耐腐蚀性的影响，测试中使用 PBS 作为腐蚀溶液。PS 能够稳定含有 NaCl、KCl、Na₂HPO₄ 和 KH₂PO₄ 的溶液的 pH 值。图 9 展示了腐蚀体系的极化曲线。与裸金属相比，HAP 涂层的腐蚀电位 E_{corr} 从 -1.51 V 升高至 -1.18 V。腐蚀电位的升高意味着耐腐蚀性的增强。镁合金的初始腐蚀表现为点蚀，其中 B_b 表示点蚀电位。在延缓腐蚀方面，98°C 下沉积的 AP 涂层具有较低的腐蚀倾向，但在水热环境中浸泡 12 小时后，涂层的腐蚀电位降低，腐蚀通道开始出现。长时间处于水热环境中，观察到从基底腐蚀出的镁离子进入涂层结构，这导致镁基体进一步腐蚀，涂层中可能存在的缺陷降低了涂层的耐腐蚀性。

4. 结论

在本文中，通过螯合添加剂在镁合金表面沉积了钙磷生物涂层，并通过控制实验条件的变化来改变涂层类型、成分和形态，从而获得能够延缓镁合金腐蚀速率的羟基磷灰石 (HAP) 涂层。主要实验结论如下：(1) 将溶液浓度控制在 0.1 摩尔/升，钙磷比为 1.67，在 Na-EDTA 螯合剂的作用下，可避免磷酸氢钙的生长，并在 AZ31 表面制备出片状羟基磷灰石涂层结构。关键影响因素为螯合作用和钙磷比，过高的温度和溶液浓度对涂层有不利影响。(2) 少量的

Co²⁺ 在水溶液中容易被 HAP 中的 PO₃⁻ 所取代。然而，Na⁺、K⁺ 和 Mg²⁺ 会通过阳离子置换形成超结构 HAP，而 Ca²⁺ 缺乏会降低涂层的钙磷比。(3) 在提出的涂层沉积机制模型中，HAP 涂层为两层结构模型。底层羟基磷灰石 (HAP) 的结晶生长速度较慢，需要足够的水热合成时间才能形成片状结构晶体。然而，时间过长不利于涂层耐腐蚀性的提高。在本实验中，在 AZ31B 镁合金基底上沉积了 1 微米厚的片状 HAP 涂层，所制备的 AZ31B-HAP 涂层具有良好的耐腐蚀性。

利益冲突声明

作者声明，他们不存在任何已知的可能影响本论文所述研究工作的财务利益冲突或个人关系。

致谢

作者衷心感谢中国国家自然科学基金（项目编号：51872237、51801159、21301161 和 12072273）、陕西省自然科学基金基础研究计划（项目编号：2017JM5098）、中国航空自然科学基金（项目编号：2017ZP53069）、装备预研基金（项目编号：61409220304）、陕西省自然科学基金（项目编号：2018JM5032）对本研究工作的支持。

参考文献

- [1] F. Witte, Acta Biomater. (23) (2015) S28-S40.
- [2] J.J. Guan, B. Tian, S. Tang, et al., J. Mater. Chem. B (3) (2015) 1655-1666.
- [3] F.M. Najaf, J.K. Allafi, M.R. Etminanfar, Mater. Sci. Eng. C (76) (2017) 278-286.
- [4] S. Ramesh, A.N. Natasha, C.Y. Tan, et al., Ceram. Int. (41) (2015) 10434-10441.
- [5] R.A. Surmenev, M.A. Surmeneva, A.A. Ivanova, Acta Biomater. (10) (2014) 557-579.
- [6] M. Okada, T. Matsumoto, Japanese Dental Sci. Rev. (51) (2015) 85-95.
- [7] Manhong Liu, Ning Sui, Ruixue Sun, et al, Nanometer Materials and its Preparation Technique, Beijing Metallurgical Industry Press, 2014, pp. 135-147.
- [8] B. Gayathri, N. Muthukumarasamy, D. Velauthapillai, et al, Aab. J. Chem. (11) (2018) 645-654.
- [9] S. Hiromotos, A. Yamamoto, Electrochim. Acta (54) (2009) 7085-7093.

- [10] K.K. Li, B. Wang, B. Yan, et al., *Chin. Sci. Bull.* (57) (2012) 2319-2322.
- [11] A. Ali, F. Iqbal, A. Ahmad, et al., *Surf. Coating. Technol.* (357) (2018) 35-44.
- [12] S. Hiromoto, M. Inoue, T. Taguchi, et al., *Acta Biomater.* (11) (2015) 520-530.
- [13] S. Jiang, S. Cai, F.Y. Zhang, et al., *Mater. Sci. Eng. C* (91) (2018) 218-227.
- [14] H.W. Yang, X.Y. Yan, M. Ling, et al., *Int. J. Mol. Sci.* 16 (3) (2015) 6113-6123.
- [15] H.W. Yang, K. Xia, T.L. Wang, et al., *J. Alloys Compd.* (672) (2016) 366-373.
- [16] L.B. Cimdina, N. Borodajenko, *Infrared Spectroscopy-Mater. Sci. Eng. Technol.* (6) (2012) 125-137.
- [17] L.Y. Li, L.Y. Cui, B. Liu, et al., *Appl. Surf. Sci.* 465 (28) (2018) 1066-1077.
- [18] R.C. Zeng, X.T. Li, S.Q. Li, et al., *Sci. Rep.* (5) (2015) 13026.
- [19] R.Z. Xu, Y. Shen, J.S. Zheng, et al., *Surf. Coating. Technol.* (309) (2017) 490-496.
- [20] S.L. Shadanbaz, G.J. Dias, *Acta Biomater.* (8) (2012) 20-30.
- [21] K. Xia, H. Pan, T.L. Wang, et al., *Mater. Sci. Eng. C* (72) (2017) 676-681.
- [22] R.T. Bailey, C. Holt, Fourier transform infrared spectroscopy and characterisation of biological calcium phosphates, in: D.W.L. Hukins (Ed.), *Calcified Tissue*, The Camelot Press Ltd, Britain, London, 1989, pp. 105-109.
- [23] S.K.F. Asl, S. Nemeth, M.J. Tan, *Mater. Chem. Phys.* (161) (2015) 185-193.
- [24] M. Jamesh, S. Kumar, T.S.N.S. Narayanan, *J. Coating Technol. Res.* (9) (2012) 495-502.
- [25] A. Farzadi, F. Bakhshi, M.S. Hashjin, et al, *Ceram. Int.* (40) (2014) 6021-6029.