



# 镁合金表面 $MgF_2/HA$ 复合涂层的体外降解性能

张春艳<sup>1,2</sup>, 张世雨<sup>1</sup>, 柳歆鹏<sup>1</sup>, 刘学<sup>1</sup>

(1. 重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054;

2. 重庆市特种焊接材料与技术高校工程研究中心, 重庆 400054)

**摘要:** 为改善镁合金的耐蚀性和生物相容性, 利用化学处理和电化学沉积法在镁合金 AZ31 表面制备  $MgF_2/HA$  复合涂层。采用 Hank's 仿生溶液中浸泡和电化学阻抗(EIS)的方法, 结合浸泡过程中涂层 EIS 谱和表面形貌成分的变化, 研究  $MgF_2/HA$  涂层的体外降解行为。结果表明: 在 Hank's 仿生溶液浸泡过程中, 涂层电化学阻抗谱的高频容抗弧明显减小, 涂层电阻随浸泡时间而降低。浸泡至 5 d 时, 出现感抗弧, 涂层表面区域产生腐蚀孔核。浸泡至 8 d 时, 镁合金基体发生点蚀, 点蚀产生的腐蚀产物在孔中堆积形成胞状突起。浸泡至 12 d 时,  $Cl^-$  渗透至镁合金基体, 涂层表面形成  $MgCl_2$  结晶。浸泡过程中, 表面涂层未发生脱落和明显的溶解, 降解以溶液渗透至基体, 然后发生局部点蚀为主。

**关键词:** 镁合金;  $MgF_2/HA$ ; 涂层; 降解性能; 生物材料

文章编号: 1004-0609(2018)-04-0766-08

中图分类号: TG146.4

文献标志码: A

镁及镁合金具有优良的力学性能、生物相容性和可降解性能, 近十年来作为新型可降解骨植入材料成为国内外学者研究的热点<sup>[1-4]</sup>。然而在生理环境下, 镁合金植入体在组织痊愈前即发生降解, 不能满足骨科植入器械在服役期内必要的力学与形态学要求<sup>[5-6]</sup>, 过高的镁离子浓度还可能引起溶骨现象<sup>[7]</sup>, 从而限制了镁合金的临床应用。

在镁合金表面制备磷酸钙涂层, 包括羟基磷灰石(HA)、磷酸八钙(OCP)、透钙磷石(DCPD), 缺钙磷灰石(Ca-def HA)等, 可减缓镁合金的降解速度, 改善植入物的生物活性<sup>[8-13]</sup>。然而, 单一的磷酸钙涂层致密度差, 不能有效阻止溶液离子的渗透, 从而在仿生溶液浸泡 7 d 左右镁合金基体即发生点蚀<sup>[11, 14-15]</sup>, 因此不能满足镁合金作为骨植入器件的使用要求。氟处理可显著改善镁合金的耐蚀性能<sup>[16]</sup>, 延缓合金元素的释放<sup>[17]</sup>, 且镁合金表面的氟转化膜对基本细胞无毒, 更有利于成骨细胞的长期生长<sup>[18-19]</sup>。本文作者前期利用化学预处理和电化学沉积法在 AZ31 镁合金表面制备 DCPD/ $MgF_2$  和 HA/ $MgF_2$  复合涂层<sup>[20-21]</sup>, 并研究  $Ca(OH)_2$  预浸泡处理对磷酸钙涂层形貌和组成的影响。

本文作者着重研究 HA/ $MgF_2$  复合涂层在 Hank's 仿生溶液中电化学阻抗谱(EIS)随浸泡时间的变化特征, 根据所拟合的等效电路, 对涂层电阻和电荷转移电阻等参数进行数据解析, 并结合浸泡过程中涂层表面形貌和成分的变化, 获得 HA/ $MgF_2$  复合涂层在仿生溶液中的腐蚀行为, 为镁合金作为骨植入材料的研究和应用提供参考。

## 1 实验

### 1.1 涂层制备

将挤压镁合金板材 AZ31 切割成 20 mm×20 mm×2 mm 的试样若干, 用 SiC 砂纸依次打磨后进行化学抛光, 用蒸馏水和酒精清洗干净, 室温晾干。

将镁合金试样悬挂在浓度为 40% HF 酸溶液中 7 d, 在镁合金表面得到氟转化层。然后将清洗后的氟处理试样悬在饱和  $Ca(OH)_2$  溶液中预浸泡 24 h, 取出用去离子水冲洗并吹干。

以经过  $Ca(OH)_2$  浸泡的氟处理试样作为阴极, 不锈钢作为阳极, 在电压为 4 V 的稳压模式下沉积 2 h。

电解液为 0.042 mol/L  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、0.025 mol/L 的  $NH_4H_2PO_4$ 、0.015 mol/L  $NaNO_3$  和 6%(质量分数) $H_2O_2$  的混合水溶液。将沉积后的试样放在 0.1 mol/L  $NaOH$  溶液中 60 °C 下处理 2 h, 取出用去离子水冲洗并吹干。

### 1.2 电化学阻抗谱测试及分析

将涂层试样置于 pH=7.4 的 Hank's 仿生溶液中, 其组成为:  $NaCl$ , 8 g/L;  $KCl$ , 0.4 g/L;  $CaCl_2$ , 0.14 g/L;  $NaHCO_3$ , 0.35 g/L;  $C_6H_6O_6$ , 1.0 g/L;  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , 0.1 g/L;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , 0.06 g/L;  $KH_2PO_4$ , 0.06 g/L;  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ , 0.06 g/L。每天在同一时间更换 Hank's 溶液, 分别浸泡 1、3、5、8、12 d 后, 取出进行电化学阻抗谱测试。

电化学交流阻抗测试采用 IM6e 阻抗测量仪。电解池采用三极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 工作电极为带有  $HA/MgF_2$  复合涂层的镁合金 AZ31。阻抗测试之前, 试样先在 Hank's 仿生溶液中浸渍 5 min, 待开路电位稳定后开始测试, 测试频率范围  $10^{-2} \sim 10^5$  Hz。阻抗谱的解析采用 ZSimpWin 软件, 根据等效电路对 EIS 数据进行拟合。

### 1.3 表面分析

利用 D/MAX-1200X 衍射仪分析涂层的物相组成, 用 JSM-6460LV 扫描电镜和电子能谱仪分析表面预处理后、电化学沉积后以及涂层试样在仿生溶液浸泡不同时间后的微观形貌及化学成分。

## 2 结果及分析

### 2.1 涂层形貌及组成

图 1 所示为镁合金经 HF 酸处理后的形貌。氟处理后镁合金表面生成的氟转化膜分布着 HF 酸浸泡过程中由于氢气溢出所形成的不规则孔隙。在饱和  $Ca(OH)_2$  溶液浸泡 1 d 后, 表面分布着不均匀的白色絮状沉积, 絮状物底部、氟转化膜表面均匀覆盖着一层长约 1~2  $\mu m$  的纳米针状物(见图 2)。

电化学沉积后表面生成由 Ca、P 和 O 元素组成的磷酸钙片状晶体(见图 3 中区域 1); 片状晶体下的针状基底(见图 3 中区域 2), 检测到 4.34%(摩尔分数)P 元素, 表明基底表面也沉积了少量的磷酸钙。由图 4(a) 涂层的断面形貌及图 4(b)所示的成分分布可见, 片状晶体之下仍沉积有厚约 20  $\mu m$ , 含有 Ca、P 和 O 的磷酸钙层。之后, 在距表面 20~26  $\mu m$  的区域, F 元素明显增高, 此外还分布较多的 Ca 元素和 Mg 元素, 说明

在电化学沉积过程中, 氟化层未发生溶解, 仍作为过渡层而存在。XRD 分析表明(见图 5), 氟处理后镁合金表面形成的氟转化膜为结晶度较低  $MgF_2$ , 氢氧化钙处理后的氟转化膜表面生成的纳米针状层为  $CaF_2$ , 电沉积经碱热处理后表面生成的磷酸钙涂层为羟基磷灰石(HA)。镁合金表面氟转化膜、氢氧化钙溶液预处理对电化学沉积的影响以及 HA 涂层形成机理详见文献[21]。

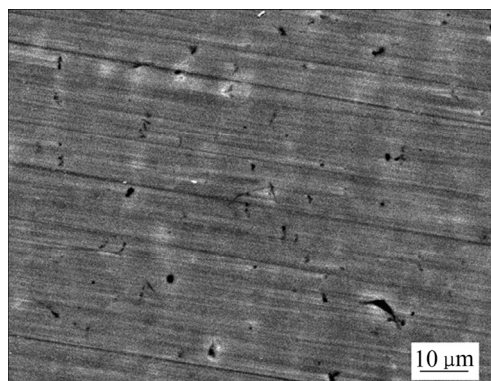


图 1 氟处理后的镁合金表面形貌

Fig. 1 Surface micrograph of magnesium alloy after fluorine treatment

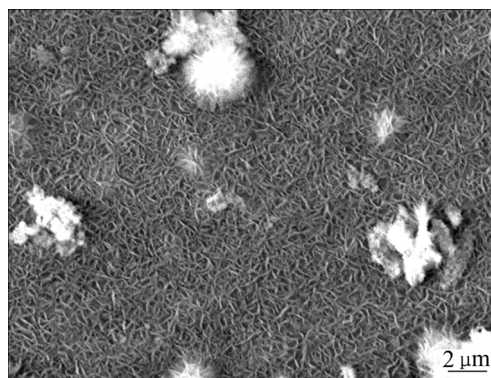


图 2  $Ca(OH)_2$  溶液浸泡后试样的表面形貌

Fig. 2 Surface micrograph of sample after immersed in  $Ca(OH)_2$

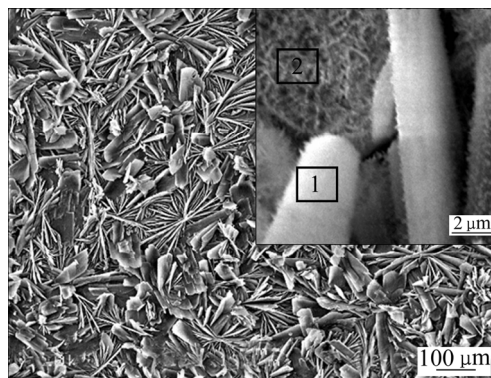


图 3 电化学沉积后的涂层形貌

Fig. 3 Surface micrographs of coating after electro-depositing

表1 图3所示区域成分分析

Table 1 Chemical composition of marked areas in Fig. 3

Area	Mole fraction/%				
	O	P	Ca	F	Mg
1	60.05	15.60	24.35		
2	37.07	4.34	21.43	36.36	0.81

## 2.2 电化学阻抗谱解析

图6所示为  $MgF_2/HA$  涂层试样在 Hank's 模拟体液浸泡 1、2、3、5、8、12 d 的 EIS 像, 所拟合的等效电路如图 7。其中  $R_s$  为溶液电阻;  $R_f$  为涂层电阻;  $Q_c$  为考虑了电极表面弥散效应后的电极总表面电容;

$R_{ct}$  表示孔内反应电阻或电荷转移电阻;  $R_L$  为等效电阻;  $L$  为等效电感。相应的拟合数据如表 2 所列。

试样在 Hank's 溶液中浸泡至前 8 d, 容抗弧半径逐渐减小(见图 6(a)), 涂层的阻抗值在逐步减小(见图 6(c))。表 2 显示膜层电阻  $R_f$  随浸泡时间而降低, 浸泡至第二天时, 容抗弧半径减小最为明显, 随后几天也都有不同程度的衰减; 浸泡 5 d 后, Nyquist 图曲线进入低频区第四相, 低频区出现明显的感抗弧, 表明涂层在 Hank's 溶液中发生明显的溶解和吸附。由图 6(b) 中 Bode 图可见, 未浸泡和浸泡 1 d 的相位角在较宽范围接近  $50^\circ$ , 而纯电容的相位角为  $90^\circ$ , 说明涂层有较强的“弥散效应”存在, 且电容值很小, 这与涂层表

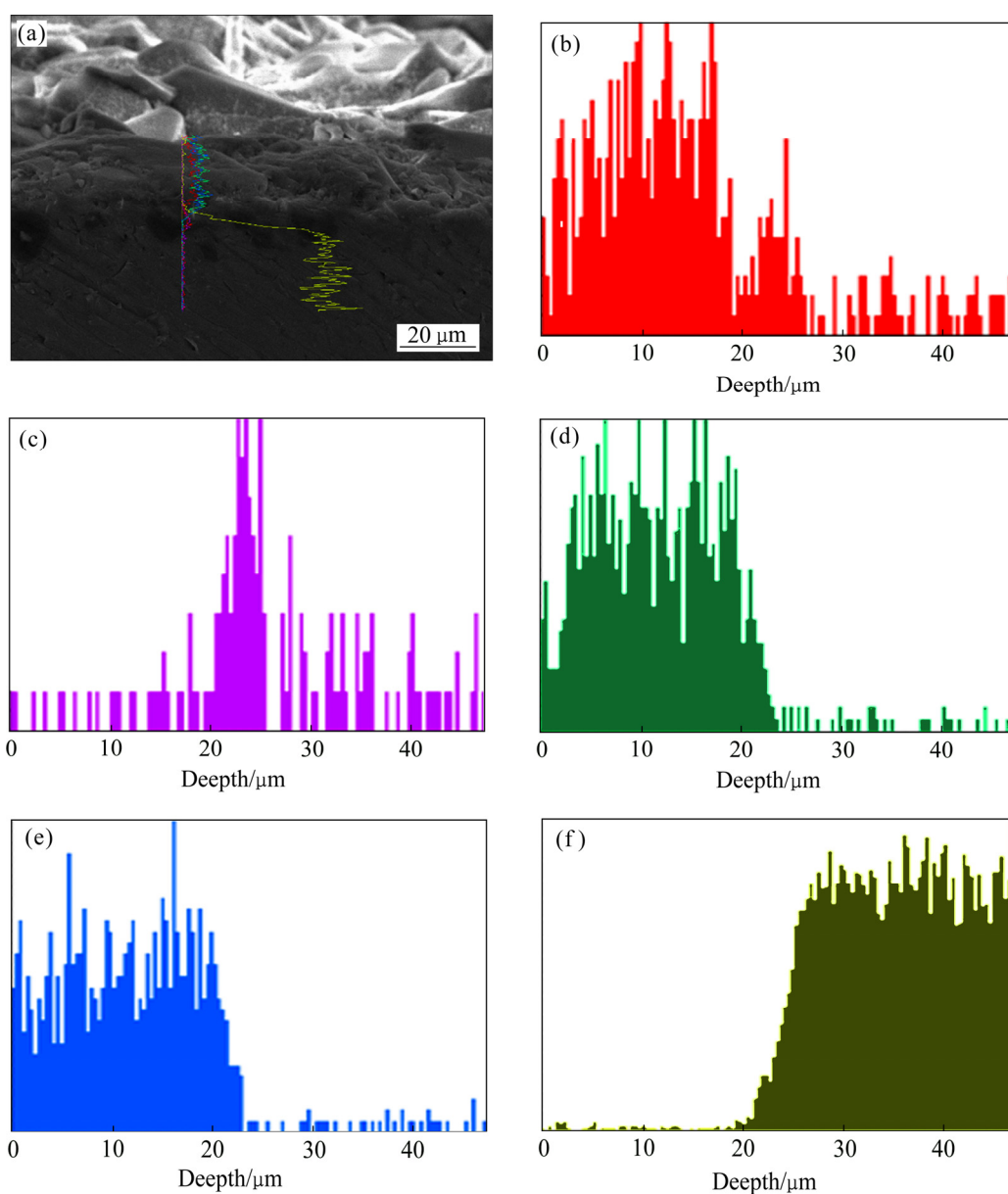


图4 电化学沉积后试样的断面形貌及成分分布图

Fig. 4 SEM image of cross-section(a) and distribution of chemical composition(b) of sample after electro-deposition: (a) SEM image; (b) Ca; (c) F; (d) P; (e) O; (f) Mg

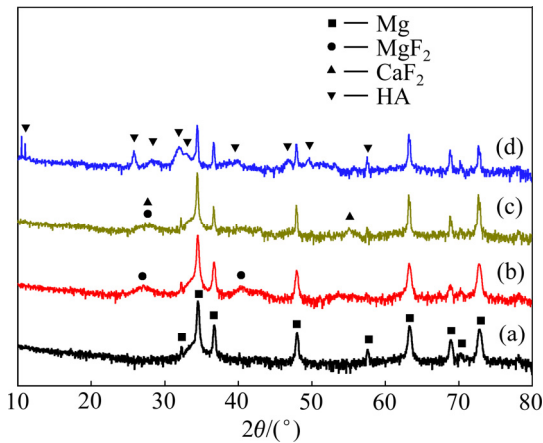


图 5 试样的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of samples: (a) AZ31; (b) HF-treated; (c) HF-Ca(OH)<sub>2</sub>-treated; (d) Electrochemical deposited

面的疏松形貌有关。随着浸泡时间的延长, 涂层发生溶解, 涂层内部渗入电解质溶液增多, 使表面涂层的电容值增大, 电阻值减小。相位角曲线有所下降。浸泡至 12 d 时, 感抗弧仍未消失, 表明涂层在溶液中一直发生着溶解和吸附等电荷转移的过程。根据等效电路拟合参数值, 电荷转移电阻  $R_{ct}$  在浸泡期间有下降趋势, 但经 Hank's 溶液浸泡 12 d 的涂层, 其电阻仍维持在  $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  以上。浸泡 12 d 的涂层, 其电阻  $R_f$  和电荷转移电阻  $R_{ct}$  较浸泡 8 d 涂层的高, 这可能与浸泡 8 d 的涂层试样的表面状态较差有关。

### 2.3 浸泡后的涂层试样表面形貌

图 8 中, a 系列试样图片为涂层试样浸泡前的宏观形貌, b 系列试样图片为相应的涂层试样浸泡后的宏观形貌。试样在 Hank's 溶液浸泡后表面涂层未出现大面积的脱落。试样由于涂层不均匀(见图 8(a5)), 因而在浸泡 8 d 后边缘出现较严重的腐蚀外, 其他试样表面未见明显的腐蚀。表明涂层在完整均匀的条件下, 能在 Hank's 溶液中浸泡 12 d 而不发生明显的腐蚀。

表 2 等效电路图拟合的参数值

Table 2 Parameters of equivalent circuit at different immersion time

Time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1/(S^n \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_1$	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_2/(S^n \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_2$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0	89	$9.82 \times 10^{-9}$	0.92	4501	$5.13 \times 10^{-5}$	0.84	$9.90 \times 10^5$
1	89	$4.13 \times 10^{-5}$	0.55	2554	$5.43 \times 10^{-5}$	0.76	$9.81 \times 10^5$
2	71	$8.33 \times 10^{-6}$	0.84	2784	$6.42 \times 10^{-5}$	0.46	$3.60 \times 10^6$
3	134	$5.02 \times 10^{-5}$	0.81	2049	$9.14 \times 10^{-5}$	0.53	$7.19 \times 10^5$
5	121	$2.14 \times 10^{-5}$	0.43	1904	$5.33 \times 10^{-5}$	0.70	$3.96 \times 10^5$
8	157	$9.50 \times 10^{-6}$	0.66	1760	$1.31 \times 10^{-5}$	0.42	$7.11 \times 10^4$
12	148	$3.21 \times 10^{-5}$	0.72	3901	$4.89 \times 10^{-5}$	0.64	$8.03 \times 10^4$

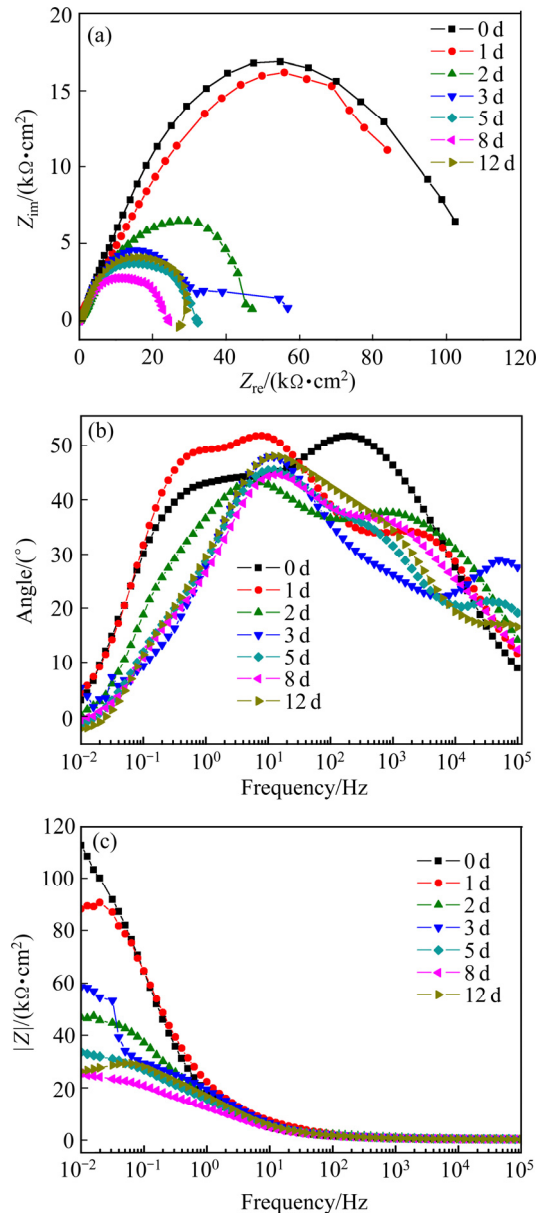


图 6 MgF<sub>2</sub>/HA 涂层试样在 Hank's 溶液浸泡不同时间的 EIS 图

Fig. 6 EIS plots of MgF<sub>2</sub>/HA coated samples immersed in Hank's solution for different time: (a) Phase-frequency; (b) |Z|-frequency



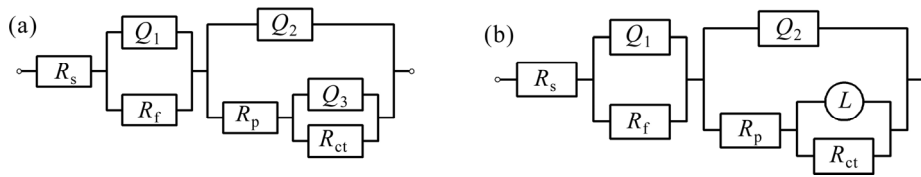


图7 涂层试样在 Hank's 溶液中电极过程的等效电路

Fig. 7 Equivalent circuits for Alkali-Heat-Treatment surface corrosion in Hank's solution: (a) Immersion, 1 d, 2 d, 3 d; (b) Immersion, 5 d, 8 d, 12 d

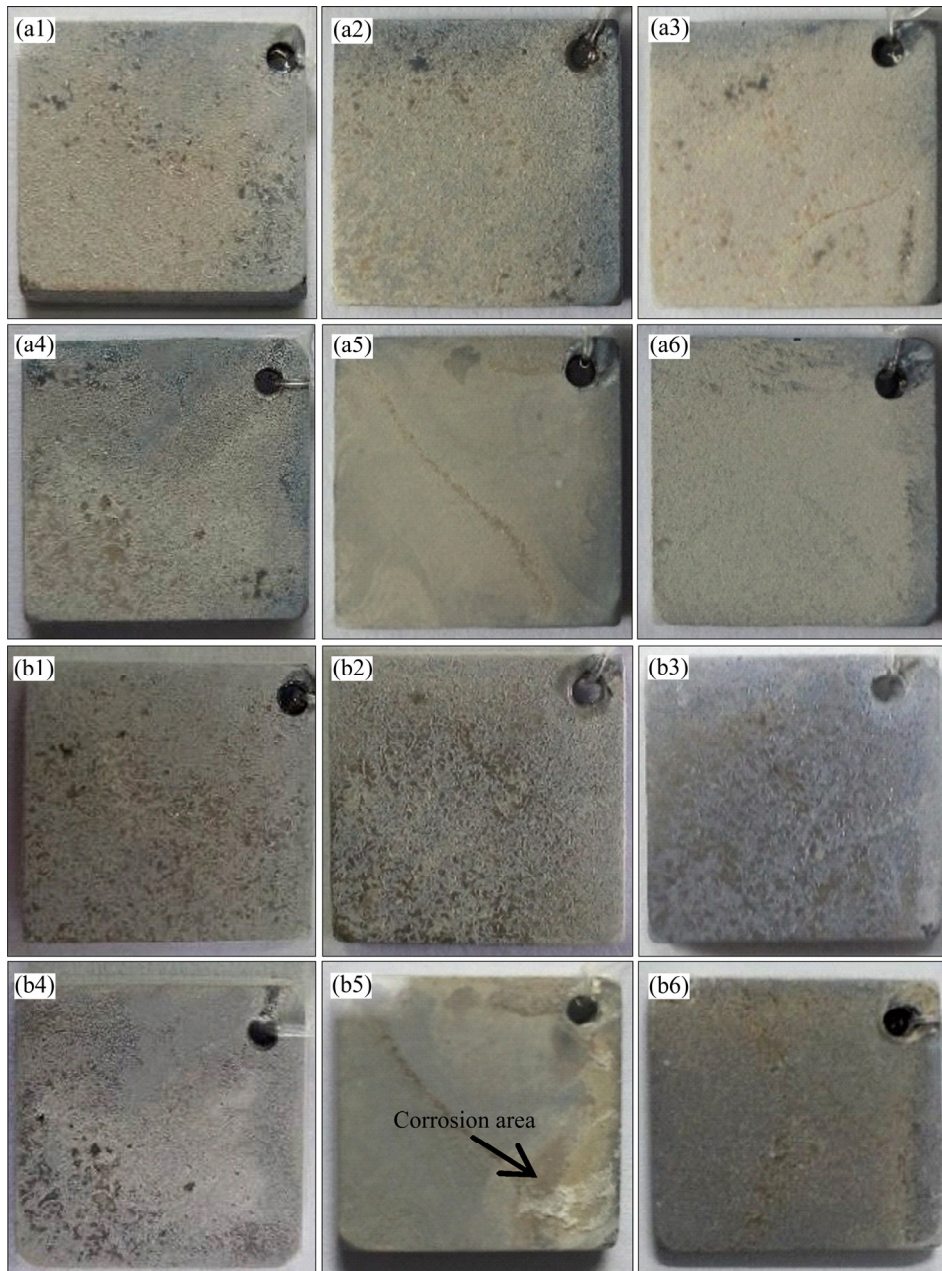


图8 碱热处理试样浸泡前及在 Hank's 溶液浸泡不同时间后试样的宏观形貌

Fig. 8 Macrographs of alkali-heat-treatment samples before and after immersion in Hank's solution: (a1) Before immersion, 1 d; (a2) Before immersion, 2 d; (a3) Before immersion, 3 d; (a4) Before immersion, 5 d; (a5) Before immersion, 8 d; (a6) Before immersion, 12 d; (b1) After immersion, 1 d; (b2) After immersion, 2 d; (b3) After immersion, 3 d; (b4) After immersion, 5 d; (b5) After immersion, 8 d; (b6) After immersion, 12 d

图 9 所示为涂层试样在 Hank's 溶液浸泡后不同时间后的微观形貌。表 3 所列为相应区域元素成分分析。在 Hank's 溶液浸泡 1 d 和 2 d(见图 9(a)和(b))的涂层表面晶体保存均较为完好, 但晶片有碎裂现象。浸泡 3 d 和 5 d 的试样(见图 9(c)和(d))表面的片状晶体未

完全覆盖表面, 晶片(区域 1)的 Ca、P 和 O 的组成与浸泡之前相近, 晶片之下为凸起小颗粒组成的膜层, 膜层除 Ca、P 和 O 等元素外, 还检测到 37.11% F 和 18.76% Mg(摩尔分数)(区域 2), 表明底层氟化层没有被溶解。浸泡至第 8 d, 涂层局部发生腐蚀, 如图

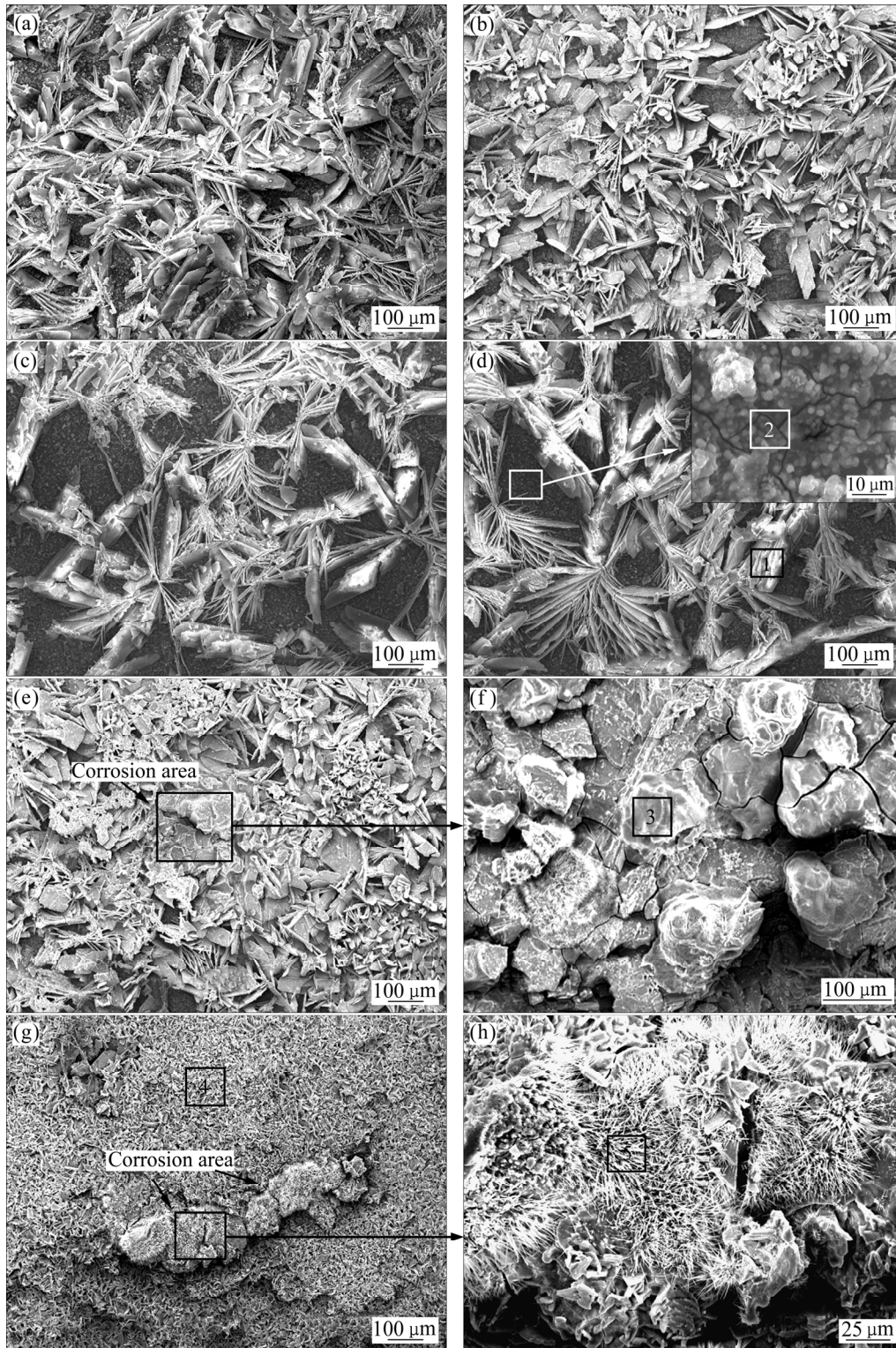


图 9 涂层试样在 Hank's 溶液浸泡不同时间后的 SEM 像

**Fig. 9** SEM images of coated specimens after immersion in Hank's solution for different time: (a) 1 d; (b) 2 d; (c) 3 d; (d) 5 d; (e), (f) 8 d; (g), (h) 12 d

9(e)所示。腐蚀产物堆积形成胞状突起并将表面膜层顶破,形成裂纹,腐蚀区域(见图9(f),区域3)只检测到极少量的Ca和P,表明Ca-P层脱落。浸泡至第12 d,试样表面的片状晶体层未出现脱落和溶解,片状晶体层中的Ca和P含量降低(见图9(g),区域4),且涂层表面出现针状结晶,针状结晶区域有明显的龟裂,EDS分析(区域5)表明该针状结晶由Mg和Cl两种元素组成,表明浸泡12 d后,Hank's溶液中的Cl<sup>-</sup>离子渗透到镁合金基体,并发生反应生成MgCl<sub>2</sub>。

结合浸泡8 d涂层的宏观和微观腐蚀形貌,以及腐蚀产物的成分分析,可知由于初始试样表面边缘的涂层不够均匀和致密,致使浸泡8 d的涂层试样的涂层电阻 $R_f$ 和电荷转移电阻 $R_{ct}$ 较浸泡12 d的涂层低。

表3 图9所标区域的成分分析

Table 3 Chemical composition of marked areas in Fig.9

Area	Mole fraction/%					
	O	F	Mg	P	Ca	Cl
1	60.44			13.28	25.28	
2	22.45	37.11	18.76	8.51	13.17	
3	66.03	14.64	18.69	0.18	0.45	
4	77.99	0	0	9.49	10.55	
5			74.35			25.65

### 3 结论

1) 经HF酸处理后,镁合金表面形成具有微孔的氟转化层,氟转化层经Ca(OH)<sub>2</sub>溶液浸泡后,生成以针片状晶体组成的CaF<sub>2</sub>层,电化学沉积后表面形成呈花簇状生长的片状HA晶体层。MgF<sub>2</sub>/HA复合涂层由表面的羟基磷灰石(HA)层和次表面的氟转化层组成。

2) 在Hank's仿生溶液浸泡过程中,涂层电化学阻抗谱的高频容抗弧明显减小,涂层电阻随浸泡时间而降低。浸泡至5 d时,出现感抗弧,表明涂层在Hank's溶液中发生溶解和吸附,涂层表面区域产生腐蚀孔核。浸泡至8 d,镁合金基体发生点蚀,点蚀产生的腐蚀产物在孔中堆积形成胞状突起。浸泡12 d时,Cl<sup>-</sup>渗透至镁合金基体,涂层表面形成MgCl<sub>2</sub>结晶。浸泡过程中,表面涂层未发生脱落和明显的溶解,腐蚀以点蚀为主。

### REFERENCES

[1] STAIGER M P, PIETAK A M, HUADMAI J, DIAS G

Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review[J]. *Biomaterials*, 2006, 9(27): 1728–1734.

[2] WITTE F, HORT N, VOGT C. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2008, 12(5/6): 63–72.

[3] GU X, ZHENG Y F, CHENG Y, ZHONG S P, XI T F. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys[J]. *Biomaterials*, 2009, 30(4): 484–498.

[4] XIN Y, HU T, CHU P K. In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review[J]. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7(4): 1452–1459.

[5] ANTUNES R A, OLIVEIRA M C L D. Corrosion fatigue of biomedical metallic alloys: mechanisms and mitigation[J]. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8(3): 937–962.

[6] CHOUDHARY L, RAMAN R K S. Mechanical integrity of magnesium alloys in a physiological environment: Slow strain rate testing based study[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2013, 103(4): 94–102.

[7] 洪岩松, 杨柯, 张广道, 黄晶晶, 郝玉全, 艾红军. 可降解镁合金动物体内骨诱导作用[J]. *金属学报*, 2008, 44(9): 1035–1340.

HONG Yan-song, YANG Ke, ZHANG Guang-dao, HUANG Jing-jing, HAO Yu-quan, AI Hong-jun. The role of bone induction of a biodegradable magnesium alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, 44(9): 1035–1340.

[8] DOROZHKIN S V. Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys[J]. *Acta Biomaterialia*, 2014, 10(7): 2919–2934.

[9] HIROMOTO S, TOMOZAWA M. Hydroxyapatite coating of AZ31 magnesium alloy by a solution treatment and its corrosion behavior in NaCl solution[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205(19): 4711–4719.

[10] YANG S, ZHANG S X, LI J N. Electrodeposition of Ca-P coatings on biodegradable Mg alloy: In vitro biomineralization behavior[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(5): 1736–1742.

[11] CHENG Z J, LIAN J S, HUI Y X, LI G Y. Biocompatible DCPD coating formed on AZ91D magnesium alloy by chemical deposition and its corrosion behaviors in SBF[J]. *Journal of Bionic Engineering*, 2014, 11(4): 610–619.

[12] WANG H J, ZHU S J, WANG L G, FENG Y S, MA X, GUAN S K. Formation mechanism of Ca-deficient hydroxyapatite coating on Mg-Zn-Ca alloy for orthopaedic implant[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 307(8): 92–100.

[13] KANNAN M B. Electrochemical deposition of calcium phosphates on magnesium and its alloys for improved biodegradation performance: A review[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 301: 36–41.

[14] ZHANG C Y, ZENG R C, LIU C L, GAO J C. Comparison of calcium phosphate coatings on Mg-Al and Mg-Ca alloys and their corrosion behavior in Hank's solution[J]. *Surface &*

- Coatings Technology, 2010, 204(21): 3636–3640.
- [15] WANG Y, WEI M, GAO J C. Improve corrosion resistance of magnesium in simulated body fluid by dicalcium phosphate dihydrate coating[J]. Materials Science and Engineering C, 2009, 29(4): 1311–1316.
- [16] WITTE F, FISCHER J, NELLESEN J, VOGT C, VOGT J, DONATH T, BECKMANN F. In vivo corrosion and corrosion protection of magnesium alloy LAE442[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(5): 1792–1799.
- [17] 李 琦, 刘新杰, 颜廷亭, 谭丽丽, 张炳春, 杨 柯. 氟处理对 AZ31B 镁合金生物耐蚀降解行为的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(10): 1859–1863.
- LI Qi, LIU Xin-jie, YAN Ting-ting, TAN Li-li, ZHANG Bing-chun, YANG Ke. Effect of fluoride conversion treatment on bio-corrosion behavior of AZ31B magnesium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(10): 1859–1863.
- [18] 姜海英, 闫征斌, 张 照, 艾红军. 氟处理 AZ31B 生物可降解镁合金的生物相容性[J]. 中国组织工程研究, 2012, 16(16): 2922–2926.
- JIANG Hai-ying, YAN Zheng-bin, ZHANG Zhao, AI Hong-jun. Cellular compatibility of biodegradable AZ31B magnesium alloys with fluoride treatment[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2012, 16(16): 2922–2926.
- [19] BERGLUNDH T, ABRAHAMSSON I, ALBOUY J P. Bone healing at implants with a fluoride-modified surface: An experimental study in dogs[J]. Clin Oral Implants Research, 2007, 18(2): 147–150.
- [20] ZHANG C Y, LIU C L, MA Y L. Preparation of compound coating of fluorine conversion layer and calcium phosphate on AZ31 magnesium alloy[J]. Material Research Innovations, 2015, 18(S2): S2-564–S2-569.
- [21] 张春艳, 蔡春瑞, 柳歆鹏, 王 佳. 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, 45(8): 2116–2122.
- ZHANG Chun-yan, CAI Chun-rui, LIU Xin-peng, WANG Jia. Calcium phosphate coatings prepared by electrochemical deposition on fluoride-treated magnesium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(8): 2116–2122.

## Degradation behavior of MgF<sub>2</sub>/HA composite coating on magnesium alloy in vitro

ZHANG Chun-yan<sup>1,2</sup>, ZHANG Shi-yu<sup>1</sup>, LIU Xin-peng<sup>1</sup>, LIU Xue<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

2. Chongqing Municipal Engineering Research Center of Institutions of Higher Education for Special Welding Materials and Technology, Chongqing 400054, China)

**Abstract:** In order to improve the corrosion resistance and biocompatibility of magnesium alloys, MgF<sub>2</sub>/HA composite coatings were prepared on AZ31 magnesium alloy by way of chemical treatment and electrochemical deposition. The evolution of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) behavior, as well as the change of the micrograph and chemical composition of the MgF<sub>2</sub>/HA coating in Hank's solutions were used to study the degradation process. The results indicate that, during the immersion in Hank's solutions, the capacitance loop at high frequency decreases obviously, the resistance of the composite coating reduces. The existence of inductance loop of the 5 d-soaked specimen indicates the nucleation of corrosion pits is formed on coated AZ31 alloy. Soak to 8 d, the pitting corrosion occurs, the corrosion products accumulate and form swelling prominence. Soak to 12 d, the Cl<sup>-</sup> permeates to substrate and MgCl<sub>2</sub> crystals form on the coating surface. During the soaking, the surface coating does not fall off and the coating has not obvious dissolved. The degradation happens when the ions in solution permeate to the Mg substrate, and then the localized pitting corrosion occurs.

**Key words:** magnesium alloy; MgF<sub>2</sub>/HA; coating; degradation behavior; biomaterials

**Foundation item:** Project(51201192) supported by the National Natural Science Foundation of China

**Received date:** 2017-02-24; **Accepted date:** 2017-09-28

**Corresponding author:** ZHANG Chun-yan; Tel: +86-13658321150; E-mail: zhangchunyan@cqut.edu.cn

(编辑 李艳红)