

微弧氧化法制备镁基羟基磷灰石/碳纳米管复合生物涂层及其性能研究

夏承森¹, 温翠莲¹, 詹晓章¹, 黄小桂¹, 罗立津²

1. 福州大学材料科学与工程学院, 福州 350108

2. 福建省微生物研究所, 福建省新药(微生物)筛选重点实验室, 福州 350007

摘要 通过化学沉淀法制备了羟基磷灰石/碳纳米管纳米(HA/CNTs)复合粉体, 并作为电解液的添加剂, 采用微弧氧化方法(MAO)制备了镁合金表面MAO/HA/CNTs复合活性涂层。分别采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射分析(XRD)、傅里叶红外光谱(FTIR)和电化学工作站, 研究所制备的复合粉体的形貌和物相组成、复合粉体对微弧氧化涂层表面形貌和在模拟体液(SBF)中耐腐蚀性能和生物活性的影响。结果表明, 所制备的HA/CNTs复合粉体结晶良好, 无其他杂质相; 复合粉体在微弧氧化过程中沉积在样品表面, 对微弧氧化涂层起到封孔作用。MAO/HA/CNTs样品的腐蚀电位为-1.50 V, 经过30天的SBF浸泡后, 表面沉积了大量的亚微米级别的颗粒沉积物, 相比于镁基体和MAO样品具有更好的生物活性和耐腐蚀性。

关键词 羟基磷灰石; 碳纳米管; 镁合金; 微弧氧化; 生物涂层

可降解生物材料因植入生物体后可在体内不断分解、且分解产物能被生物体所吸收或排出体外, 已成为当前生物材料领域的国际研究前沿与热点^[1,2]。镁合金以优良的承载能力、生物相容性和可降解性, 被认为是最有潜力的可降解金属骨植入材料。与传统医用金属生物材料相比, 生物镁合金具有体内可降解、安全无毒, 且弹性模量与成人骨接近, 不易造成应力遮挡效应, 避免了二次手术等优点^[3]。但是由于镁的标准电极电位较低, 特别是在含有氯离子的人体体液中易发生电化学腐蚀, 造成腐蚀速率过快, 难以在受损骨组织愈合之前保持其完整性, 造成手术失败。目前, 常用电沉积^[4-6]、微弧氧化^[7-9]、仿生生长法^[10,11]及激光熔覆^[12]等方法对镁合金进行表面改性, 提高耐腐蚀能力。最典型的就是通过一些方法在镁合金的表面引进羟基磷灰石, 形成生物活性材料, 减缓镁合金腐蚀, 提高材料的骨诱导能力^[13]。

微弧氧化技术具有工艺简单、操作方便、涂层与基体结合强度高优点, 被认为是一种降低镁合金降解速率较为理想的方法^[14-17]。Zhang等^[15]在AZ31镁合金表面上制备了一层含硅酸盐的微弧氧化陶瓷涂层, 经处理后的镁合金腐蚀电流密度下降了5个数量级。Seyfoori等^[16]发现微弧氧化膜层改善了镁合金的耐摩擦性能和在模拟体液(SBF)中的耐蚀性能。

Bala等^[17]在含有Ca(OH)₂的电解液中制备了AM50镁合金微弧氧化涂层, 显著提高了涂层的耐腐蚀性能及热稳定性。

羟基磷灰石(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, 简称HA或者HAp)是牙齿和骨骼中主要的无机成分, 具有较好的生物相容性, 但脆性较大, 韧性很差, 在生物环境中较易产生疲劳和被破坏等现象, 所以大部分用在制作骨填充材料、人造齿根、人造鼻软骨材料等, 不可用在受力较集中部位。为了改善羟基磷灰石的陶瓷脆性, 常利用羟基磷灰石及其他材料制备复合材料^[18,19]。

碳纳米管(CNTs)有着特殊的纳米纤维结构, 极高的强度、韧性与弹性模量, 同时密度比较小, 是人类目前可制备的比强度最高的材料。同时碳纳米管在靶向治疗及化疗药物的载体运输等领域有着广泛的应用^[20]。利用CNTs与HA复合, HA包覆后的CNTs表面活化能大大降低, 不但使其分散性得到改善, 而且有望在保持HA生物相容性的同时, 较大幅度地提高HA的力学性能^[21]。研究表明, 羟基磷灰石与碳纳米管(CNTs)经球磨分散均匀后烧结成复合材料, 能够改善其耐磨性, 并降低摩擦系数, 提高HA/CNTs复合涂层的机械性能^[22]。但目前在镁合金表面采用微弧氧化的方式沉积HA/CNTs复合涂层的研究几乎未见报道。

收稿日期: 2015-12-14; 修回日期: 2015-01-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(51301039); 教育部留学回国人员科研启动基金项目(LXKQ201305); 福州大学科技发展基金项目(2012-xy-1)

作者简介: 夏承森, 硕士研究生, 研究方向为镁合金生物材料的改性, 电子信箱: 1033861416@qq.com; 温翠莲(通信作者), 副教授, 研究方向为金属生物材料, 电子信箱: clwen@fzu.edu.cn

引用格式: 夏承森, 温翠莲, 詹晓章, 等. 微弧氧化法制备镁基羟基磷灰石/碳纳米管复合生物涂层及其性能研究[J]. 科技导报, 2016, 34(8): 60-66; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.08.010

本研究以自制羟基磷灰石和碳纳米管的复合粉体作为电解液的添加剂,采用微弧氧化法在镁合金表面制备 MAO/HA/CNTs 复合涂层,改善单一微弧氧化涂层的多孔形貌,提高涂层的耐腐蚀性和生物活性。通过 XRD、SEM、EDS、FTIR 和电化学测试 HA/CNTs 复合粉体作为添加剂对涂层形貌、成分及在模拟体液中的耐腐蚀性能的影响。

1 实验过程

1.1 复合粉体的制备

实验所用 CNTs 购于深圳碳纳米港有限公司;分别配制 1.67 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 1 mol/L $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液,称取 0.221 g CNTs (复合粉体中 CNTs 质量分数为 5%) 加入 25 mL 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中超声分散处理 60 min 获得均匀分散的溶液。量取 25 mL $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液,并用氨水调节溶液的 pH=10。在搅拌情况下,将 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液逐滴加入碳纳米管分散溶液中,滴加完成后再用氨水调节 pH=10,90℃ 水浴保温 2 h 后陈化 24 h,经抽滤、洗涤、干燥和研磨后得到 HA/CNTs 复合粉体。

1.2 基体材料的准备

实验材料选用 AZ31 镁合金,主要成分(以质量分数计)为:Al 3%,Zn 1%,Mg 余量。尺寸为 5 mm × 10 mm × 10 mm,经砂纸逐级打磨至 1000#,置于乙醇和丙酮的混合溶液(体积比为 1:1)中超声除油 10 min,取出干燥备用。将镁合金与铜导线连接,并用硅胶封住镁合金与铜导线连接部分。

1.3 微弧氧化涂层的制备

配制电解液成分 54 g/L $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2 g/L NaOH 的溶液 1 L,在实验组添加 5 g/L 自制的 HA/CNTs 复合粉体,并添加 10 mL/L 乙二醇,使复合粉体带负电^[23]。采用不锈钢作阴极,镁合金基体作阳极,采用自制的微弧氧化设备制备镁合金表面复合涂层,微弧氧化工作电压 180 V,时间 6 min,样品标记为 MAO/HA/CNTs。将电解液中未添加 HA/CNTs 复合粉体的样品作为对照组,样品标记为 MAO。

1.4 模拟体液浸泡实验

模拟体液浸泡实验目的是分析涂层的防腐蚀性能和生物诱导性。所用 Hank's 模拟体液组成为 8.00 g/L NaCl, 0.40 g/L KCl, 0.14 g/L CaCl_2 , 0.10 g/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.06 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.06 g/L KH_2PO_4 , 0.06 g/L Na_2HPO_4 , 0.35 g/L NaHCO_3 , 1.00 g/L $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, pH 值为 7.4。保留试样面积为 1 cm²,多余部分用硅胶覆盖,保证绝缘。将镁合金基体及表面改性后的样品分别放入模拟体液中,37℃ 水浴浸泡,模拟体液体积与试样表面积比为 20 mL/cm²。每 2 天更换模拟体液,以保持溶液离子浓度与生理环境尽可能一致。30 天后取出试样,用去离子水和乙醇溶液分别冲洗表面后,放入烘箱中 60℃ 干燥 2 h。采用 SEM 及 EDS 分析浸泡 30 天后样品表面形貌及元素组成。

1.5 样品表征

采用日本 Rigaku Ultima III 型 X 射线衍射仪分析样品的物相, Cu 靶 $\text{K}\alpha$ ($\lambda=0.15418$ nm),扫描速率为 4°/min,扫描的范

围为 20°~60°。采用德国蔡司 SUPRA 55 型扫描电子显微镜分析样品的 SEM 形貌,并用 EDS 能谱仪分析其元素组成。采用美国 Nicolet FT-IR5700 傅里叶变换红外光谱仪测定样品的红外光谱,将测试粉体与 KBr 研磨后压片制样,测试范围在 400~4000 cm⁻¹ (分辨率 2 cm⁻¹)。采用上海辰华 H660D 电化学工作站对样品进行电化学腐蚀性能测试,采用三电极体系进行测试,以 37℃ 的模拟体液作为电解液,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,试样为工作电极。保留试样面积为 1 cm²,多余部分用硅胶覆盖。

2 结果与讨论

2.1 HA/CNTs 复合粉体的表征

图 1 为制备的 HA/CNTs 复合粉体的 XRD 图谱,图 1 在 25.87°、31.71°、32.15°、32.91° 等处出现 HA 的衍射峰,与之对应的晶面分别是 (002)、(121)、(112)、(300),这与 HA 粉末衍射 PDF 标准卡片 (PDF#84—1998) 一致,表明通过化学沉淀法合成了 HA,并且 HA 结晶良好,不存在其它钙磷盐的衍射峰。同时, CNTs 在 26.00° 左右的最强峰^[24] 与羟基磷灰石的衍射峰重合。复合粉体 SEM 形貌如图 2 所示,从图 2 中看到长条状 CNTs 的管径均一,其直径约为 8~10 nm,其表面包裹着纳米 HA 颗粒。结合 XRD 分析表明,通过溶液沉淀法成功制备了 HA/CNTs 复合粉体。

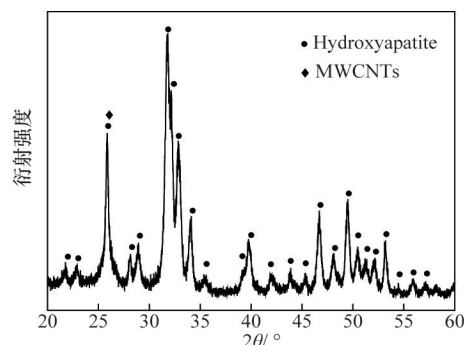


图 1 HA/CNTs 复合粉体 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of as-prepared HA/CNTs composite powders

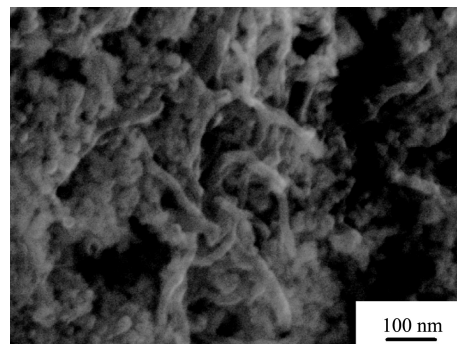


图 2 复合粉体的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphology of as-prepared composite powders

2.2 复合涂层的表征

Mg 基体、MAO 和 MAO/HA/CNTs 涂层改性的镁合金 XRD 谱如图 3 所示。在镁合金基体中只有 Mg 和少量的 MgZn 相。MAO 涂层改性样品中除了 Mg 的衍射峰,还有 MgO、Mg₃(PO₄)₂ 相,说明在微弧氧化反应中镁合金发生氧化,并与溶液中的

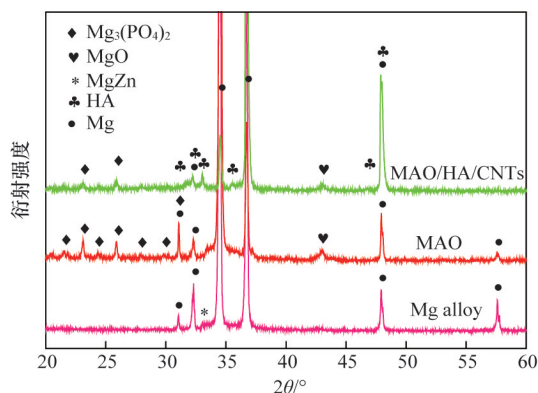


图3 Mg基体、MAO及MAO/HA/CNTs涂层改性镁合金的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of Mg substrate, MAO and MAO/HA/CNTs modified Mg alloys

磷酸盐发生了反应。MAO/HA/CNTs 涂层改性样品中主要的物相是 Mg、HA、Mg₃(PO₄)₂ 以及 MgO, HA 衍射峰的存在表明 HA 能够在微弧氧化过程中进入涂层中。

MAO 和 MAO/HA/CNTs 涂层改性镁合金的 SEM 表面形貌以及 EDS 分析结果分别如图 4 及表 1 所示。从图 4(a) 可看出, MAO 改性样品表面较为光滑, 具有多孔结构, 同时表面存在部分微裂纹, 这是由于微弧氧化涂层的制备是一个高温表面反应过程, 而反应处于较低温度的电解液环境中, 产生热应力集中所致^[25]。EDS 分析表明, 涂层主要由 O、Mg、P 和 Na 4 种元素组成, 与 XRD 分析结果中主要物相有 MgO、Mg₃(PO₄)₂、Mg 相一致, Na 含量较少, 主要来自于电解液。从图 4(b) 看出, 通过在电解液中添加 HA/CNTs 复合粉体, 镁合金经过微弧氧化处理后, 大部分多孔结构已经被封堵, 且表面较粗糙, 这与复合粉体沉积在涂层表面有关。EDS 分析表明涂层主要由 C、O、Mg、P 和 Ca 组成, C 主要来源于 CNTs, 而 Ca 主要来自于 HA, 说明 HA/CNTs 复合粉体能够通过微弧氧化进入涂层。相比未添加 HA/CNTs 的涂层, HA 的存在可改善涂层的生物相容性, 有利于材料表面和生理体液中离子的置换, 促进钙磷盐的沉积^[26]。

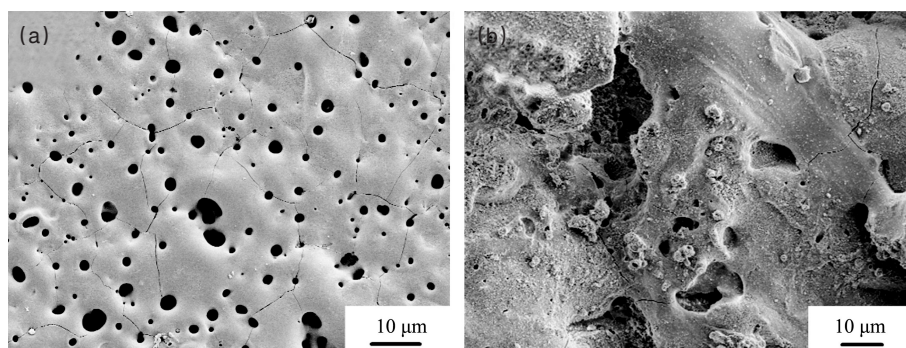


图4 MAO样品(a)和MAO/HA/CNTs样品(b)的SEM表面形貌

Fig. 4 SEM morphologies of (a) MAO sample and (b) MAO/HA/CNTs sample

表1 MAO及MAO/HA/CNTs样品的元素组成

Table 1 Compositions of MAO sample and MAO/HA/CNTs sample

样品	元素含量/%					
	C	O	Mg	P	Ca	Na
MAO	—	59.79	23.98	11.23	—	4.99
MAO/HA/CNTs	7.7	60.9	19.09	7.75	4.56	—

MAO样品的截面图如图5(a)所示。可以看出,微弧氧化改性的涂层厚度约为6 μm,涂层中可以观察到一些微孔,如图5(a)中白色短箭头所示;线扫描能谱分析(图5(b))表明涂层主要有Mg、P和O元素组成。图5(c)为MAO/HA/CNTs涂层改性样品的截面SEM形貌,可以看出,样品的涂层厚度约

为15~18 μm,涂层与Mg合金基体间有部分龟裂是由于样品截面通过树脂封装后进行磨样而导致的;同时涂层中观察不到孔隙,说明HA/CNTs的添加能够有效地改善单一微弧氧化涂层的多孔结构。从MAO/HA/CNTs样品截面线扫能谱图中可以看出,涂层主要有Mg、Ca、P、O和C元素组成,其中C元素在涂层中有一定的含量,且分布均匀;Ca、P、O成分主要来自于溶液中离子或HA的沉积;结合图3的XRD分析表明,HA/CNTs复合粉体能够掺杂到涂层中。

MAO和MAO/HA/CNTs涂层的红外光谱如图6所示。由图6可知,在MAO红外光谱中3423及1637 cm⁻¹处的峰分别为水中O—H伸缩振动和弯曲振动的吸收峰,在1070、1041及579 cm⁻¹出现了P—O弯曲振动的吸收峰。MAO/HA/CNTs的红外光谱上的1055及575 cm⁻¹位置上出现的吸收峰为P—O弯曲振动的吸收峰,602 cm⁻¹处的吸收峰为O—H的吸收

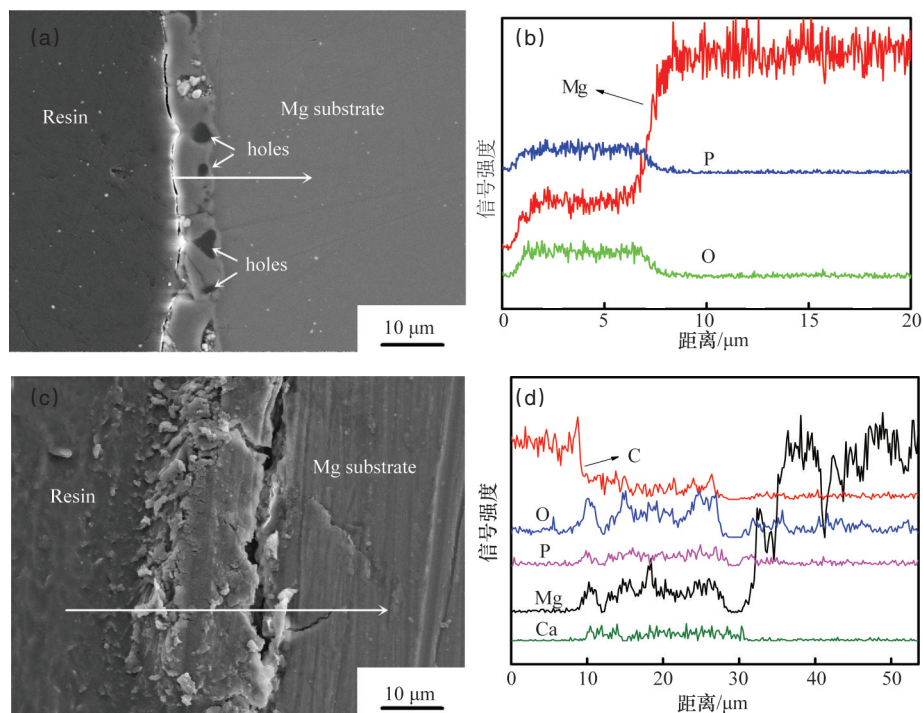


图5 样品的截面SEM形貌以及线扫能谱图MAO(a,b)和MAO/HA/CNTs(c,d)

Fig. 5 Cross-section morphologies and line scan EDS analysis of (a, b) MAO sample and (c, d) MAO/HA/CNTs sample

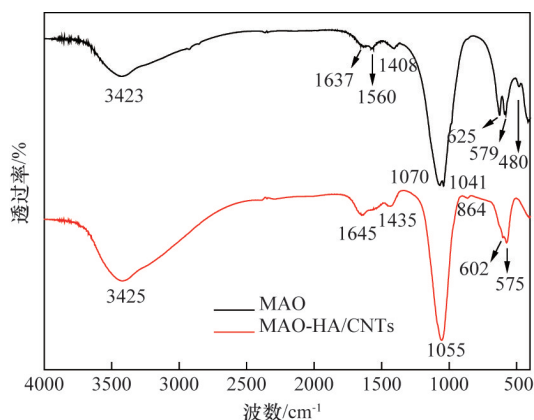


图6 MAO和MAO/HA/CNTs涂层的红外光谱

Fig. 6 FTIR spectrum of MAO and MAO/HA/CNTs coatings

峰, P—O键和O—H键的吸收峰的存在证明了MAO/HA/CNTs涂层中存在羟基磷灰石。2种涂层红外光谱上P—O键吸收峰的差异源于P—O键化学环境的不同,其根本在于涂层的主要成分不同。同时红外图谱上1435、1408及864 cm^{-1} 的出现C—O键的吸收峰,可能是由于涂层从空气中吸收的 CO_2 造成的^[27]。

2.3 电化学腐蚀性能测试

Mg基体、MAO和MAO/HA/CNTs改性镁合金在SBF中的电化学极化曲线如图7所示,通过Tafel外推法可以计算阳极和阴极Tafel常数(b_a 、 b_c)、腐蚀电位(E_{corr})、极化电阻(R_p)采用如下Stern-Geary方程^[28,29]计算获得,获得的参数见表2。

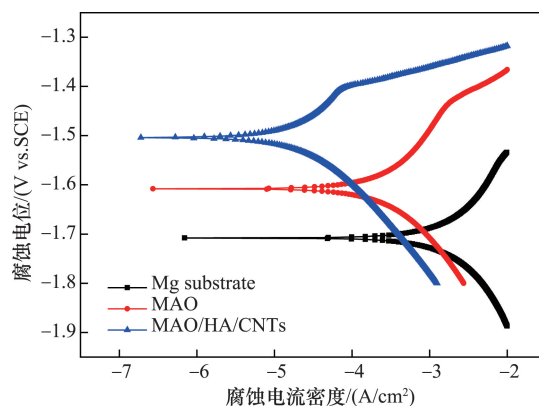


图7 Mg基体、MAO和MAO/HA/CNTs改性镁合金在SBF中的电化学极化曲线

Fig. 7 Electrochemical polarization curves of Mg substrate, MAO and MAO/HA/CNTs modified Mg alloys

表2 不同样品的塔菲尔曲线的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters values of Tafel curves of different samples

样品	E_{corr}/V	$i_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$b_a/(\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	$b_c/(\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Mg基体	-1.71	2.12×10^{-3}	0.20	0.19	19.98
MAO	-1.61	3.10×10^{-4}	0.19	0.16	121.65
MAO/HA/CNTs	-1.50	1.74×10^{-5}	0.09	0.14	1359.32

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.3 i_{\text{corr}} (b_a + b_c)} \quad (1)$$

从图7可以看出,镁合金基体在SBF溶液中的腐蚀电位为-1.71 V,经过MAO涂层改性后样品的腐蚀电位为-1.61 V,提高了0.10 V左右;在电解液中添加HA/CNTs复合粉体后,样品的腐蚀电位为-1.50 V,相比MAO涂层又提高了0.1 V左右,提高了其耐腐蚀性能。从电流密度(i_{corr})看,镁基体的电流密度为 $2.12 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,MAO样品的电流密度为 $3.10 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,降低了一个数量级,而MAO/HA/CNTs改性样品的电流密度更低,为 $1.74 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,电流密度的降低说明了MAO/HA/CNTs改性样品的耐腐蚀性能的提高。从极化电阻看,MAO/HA/CNTs改性样品的极化电阻为 $1359.32 \Omega \cdot \text{cm}^2$,远大于镁基体以及MAO改性样品,表明在电解液中加入HA/CNTs复合粉体能够提高镁合金的耐腐蚀性能。

2.4 模拟体液浸泡实验

图8是Mg基体、MAO和MAO/HA/CNTs改性镁合金在SBF中浸泡30天的SEM表面形貌,不同样品的选区能谱图分析结果如表3所示。如图8(a)所示,镁合金在SBF中浸泡30天后,在镁合金表面出现了较多蜂窝状的沉积物,样品出现的裂纹为腐蚀产物脱水干裂所致;由选区A的EDS结果可

知,沉积物主要由C、O、Mg、P和Ca组成,其中Ca/P元素的原子百分比为0.88,表明未改性的镁合金在SBF中的耐腐蚀能力较差,但对模拟体液中的Ca、P离子具有一定诱导作用^[30]。

具有MAO涂层的镁合金在模拟体液浸泡30天后的表面形貌如图8(b)所示,样品表面没有出现裂纹,但有少量的沉积物,说明微弧氧化涂层能够在模拟体液中较好地保护镁合金基体,与文献中^[31]报道一致。沉积物的EDS分析表明,沉积物主要由C、O、Mg、P和Ca组成,表明在MAO样品也能一定程度上诱导钙磷盐的沉积,但是诱导能力较弱。

对于MAO/HA/CNTs改性镁合金,与镁基体和MAO改性样品不同,由图8(c)和局部的选区放大图(d)中可以看出,MAO/HA/CNTs表面没有出现裂纹,表面沉积了大量的亚微米级别的颗粒沉积物。EDS分析结果表明,沉积物也是主要由C、O、Mg、P和Ca组成,相对于未浸泡MAO/HA/CNTs样品,涂层中Ca元素的含量有所增加,且钙磷元素的摩尔比为1.0。结合电化学极化曲线(图7)分析表明:通过添加HA/CNTs,能够对单纯的微弧氧化涂层起到很好的封孔保护作用,促进模拟体液中大量钙磷盐离子的沉积,进一步提高了镁合金微弧氧化涂层在模拟体液中的耐腐蚀能力。

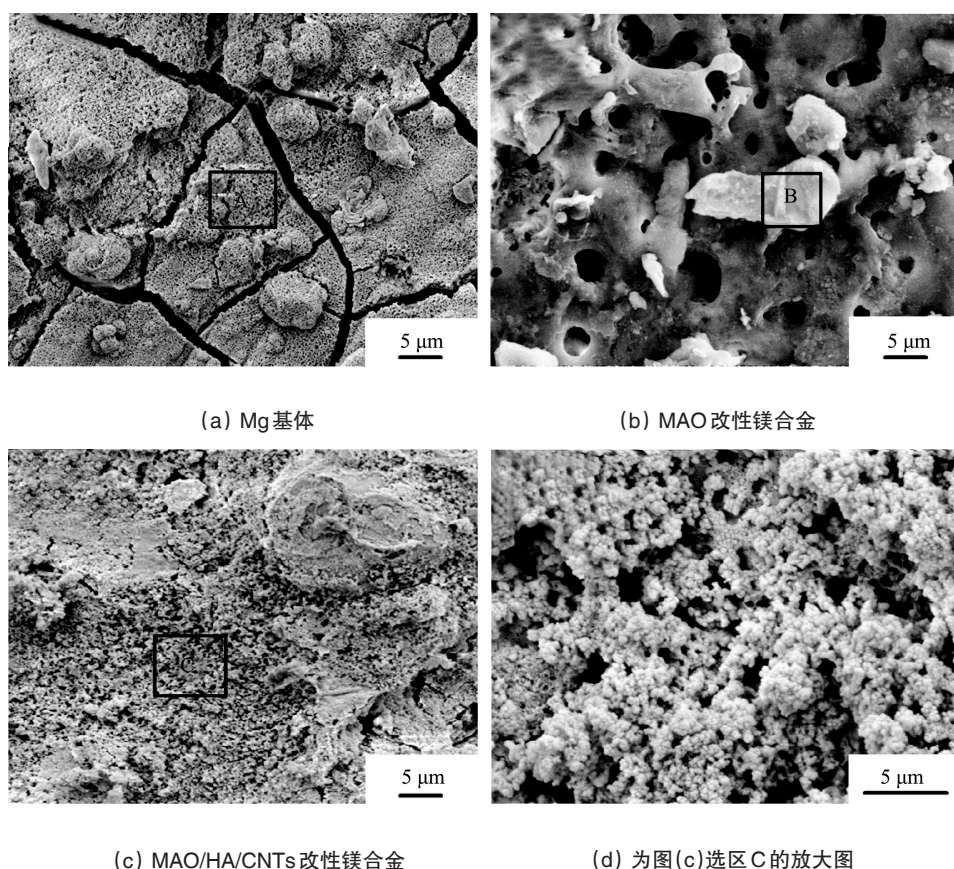


图8 不同样品在SBF中浸泡30天的SEM形貌

Fig. 8 SEM morphologies of different samples immersed in SBF solution after 30 days: (a) Mg substrate, (b) MAO coating, (c) MAO/HA/CNTs, and (d) is magnification of region C in (c)

表3 在SBF中浸泡30天的不同样品
对应选区EDS分析结果

Table 3 Results of EDS spectra of different samples
immersed in SBF after 30 days

样品	选区	元素含量/%				
		C	O	Mg	P	Ca
Mg 基体	A	12.33	70.67	7.53	9.46	8.35
MAO	B	13.38	62.56	5.06	10.15	9.14
MAO/HA/CNTs	C	15.80	61.00	4.29	9.40	9.40

3 结论

通过化学沉淀法制备 HA/CNTs 复合粉体,并作为电解液添加剂,采用微弧氧化法制备镁合金表面 MAO/HA/CNTs 复合活性涂层,并以镁合金基体和未添加复合粉体的 MAO 样品作为对比。

1) XRD 和 SEM 结果表明,通过化学沉淀法成功制备了 HA/CNTs 复合粉体, CNTs 表面被 HA 纳米颗粒包裹,且所制备的 HA 结晶良好,无其他杂质相。

2) XRD、SEM 和 FTIR 结果表明 HA/CNTs 复合粉体能通过微弧氧化进入涂层,并对 MAO 涂层起到良好的封孔作用,有利于提高镁合金在模拟体液中的耐腐蚀性和生物活性。

3) 电化学腐蚀性能实验结果表明:MAO/HA/CNTs 改性样品的腐蚀电位为 -1.50 V ,相对于 MAO 改性样品提高了 0.1 V 左右,并具有更小数量级的电流密度,同时其极化电阻为 $1359.32\ \Omega\cdot\text{cm}^2$,远大于镁基体以及 MAO 改性样品,说明在电解液中加入 HA/CNTs 复合粉体能够对 MAO 样品起到良好的封孔作用,并提高耐腐蚀性能。

4) 模拟体液浸泡对比实验表明:MAO/HA/CNTs 改性样品经过 30 天的 SBF 浸泡后,表面沉积了大量的亚微米级别的颗粒沉积产物,且无腐蚀裂纹,相比于镁基体和 MAO 样品具有更好的诱导能力和耐腐蚀性。

参考文献 (References)

- [1] Nair L S, Laurencin C T. Biodegradable polymers as biomaterials[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(8/9): 762-798.
- [2] Rezwan K, Chen Q Z, Blaker J J, et al. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering [J]. Biomaterials, 2006, 27(18): 3413-3431.
- [3] Dorozhkin S V. Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys[J]. Acta Biomaterialia, 2014, 10(7): 2919-2934.
- [4] 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.
- [5] Gopi D, Ramya S, Rajeswari D, et al. Development of strontium and magnesium substituted porous hydroxyapatite/poly (3,4-ethylenedioxythiophene) coating on surgical grade stainless steel and its bioactivity

- on osteoblast cells[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 114: 234-240.
- [6] James M, Kumar S, Narayanan T S N S. Electrodeposition of hydroxyapatite coating on magnesium for biomedical applications[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2012, 9(4): 495-502.
- [7] Gu Y, Bandopadhyay S, Chen C, et al. Effect of oxidation time on the corrosion behavior of micro-arc oxidation produced AZ31 magnesium alloys in simulated body fluid[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 543: 109-117.
- [8] Gu Y, Bandopadhyay S, Chen C, et al. Long-term corrosion inhibition mechanism of micro arc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications[J]. Materials & Design, 2013, 46: 66-75.
- [9] Pan Y K, Chen C Z, Wang D G, et al. Improvement of corrosion and biological properties of micro arc oxidized coatings on Mg-Zn-Zr alloy by optimizing negative power density parameters[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 113: 421-428.
- [10] Tomozawa M, Hiromoto S, Harada Y. Microstructure of hydroxyapatite-coated magnesium prepared in aqueous solution[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(20): 3243-3247.
- [11] Hiromoto S, Yamamoto A. High corrosion resistance of magnesium coated with hydroxyapatite directly synthesized in an aqueous solution [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(27): 7085-7093.
- [12] Santhanakrishnan S, Ho Y H, Dahotre N B. Laser coating of hydroxyapatite on Mg for enhanced physiological corrosion resistance and biodegradability[J]. Materials Technology, 2012, 27(4): 273-277.
- [13] Song Y, Zhang S, Li J, et al. Electrodeposition of Ca-P coatings on biodegradable Mg alloy: In vitro biomineralization behavior[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(5): 1736-1742.
- [14] 董凯辉, 宋影伟, 单大勇, 等. 镁合金微弧氧化技术的研究进展[J]. 表面技术, 2015(3): 74-80, 99.
Dong Kaihui, Song Yingwei, Shan Dayong, et al. Research progress of micro-arc oxidation technology on magnesium alloys[J]. Surface Technology, 2015(3): 74-80, 99.
- [15] Wang D W, Cao Y, Qiu H, et al. Improved blood compatibility of Mg-1.0 Zn-1.0 Ca alloy by micro-arc oxidation[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2011, 99(2): 166-172.
- [16] Seyfoori A, Mirdamadi S, Khavandi A, et al. Biodegradation behavior of micro-arc oxidized AZ31 magnesium alloys formed in two different electrolytes[J]. Applied Surface Science, 2012, 261: 92-100.
- [17] Bala Srinivasan P, Liang J, Blawert C, et al. A preliminary study of calcium containing plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(5): 1406-1410.
- [18] Chao S C, Wang M, Pai N, et al. Preparation and characterization of gelatin-hydroxyapatite composite microspheres for hard tissue repair [J]. Materials Science and Engineering: C, 2015, 57: 113-122.
- [19] 蒋文彬, 温诗辉, 赵庆华. 碳纳米管结合药物在肿瘤靶向治疗中的应用[J]. 国际肿瘤学杂志, 2014, 41(4): 258-260.
Jiang Wenbin, Wen Shihui, Zhao Qinghua, et al. Application of functionalized carbon nanotube in tumor targeted therapy [J]. Journal of International Oncology, 2014, 41(4): 258-260.
- [20] Dumortier H, Lacotte S, Pastorin G, et al. Functionalized carbon nanotubes are non-cytotoxic and preserve the functionality of primary immune cells[J]. Nano Letters, 2006, 6(7): 1522-1528.
- [21] 赵彦荣, 张帆, 林昌健, 等. 羟基磷灰石/碳纳米管复合生物材料的制备与表征[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2009, 48(6): 780-785.

- Zhao Yanrong, Zhang Fan, Lin Chanjian, et al. Preparation and characterization of the HA/ MWCNTs composites[J]. Journal of Xiamen University: Natural Science Edition, 2009, 48(6): 780–785.
- [22] Chen Y, Zhang T H, Gan C H, et al. Wear studies of hydroxyapatite composite coating reinforced by carbon nanotubes[J]. Carbon, 2007, 45 (5): 998–1004.
- [23] Lin X, Wang X, Tan L, et al. Effect of preparation parameters on the properties of hydroxyapatite containing micro-arc oxidation coating on biodegradable ZK60 magnesium alloy[J]. Ceramics International, 2014, 40(7): 10043–10051.
- [24] Belin T, Epron F. Characterization methods of carbon nanotubes: A review[J]. Materials Science and Engineering: B, 2005, 119(2): 105–118.
- [25] Duan H, Du K, Yan C, et al. Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(14): 2898–2908.
- [26] Wen C, Guan S, Peng L, 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.
- [27] Onoki T, Yamamoto S, Onodera H, et al. New technique for bonding hydroxyapatite ceramics and magnesium alloy by hydrothermal hot-pressing method[J]. Materials Science and Engineering: C, 2011, 31 (2): 499–502.
- [28] Duan H, Yan C, Wang F. Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(11): 3785–3793.
- [29] Luo H, Cai Q, Wei B, et al. Effect of $(\text{NaPO}_3)_6$ concentrations on corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 464(1–2): 537–543.
- [30] Bornapour M, Muja N, Shum-Tim D, et al. Biocompatibility and biodegradability of Mg–Sr alloys: The formation of Sr-substituted hydroxyapatite[J]. Acta Biomaterialia, 2013, 9(2): 5319–5330.
- [31] Lin X, Wang X, Tan L, et al. Effect of preparation parameters on the properties of hydroxyapatite containing micro-arc oxidation coating on biodegradable ZK60 magnesium alloy[J]. Ceramics International, 2014, 40(7): 10043–10051.

Synthesis and properties of hydroxyapatite/CNTs composite coating on magnesium alloy by micro-arc oxidation

XIA Chengsen¹, WEN Cuilian¹, ZHAN Xiaozhang¹, HUANG Xiaogui¹, LUO Lijin²

1. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China

2. Fujian Provincial Key Laboratory of Screening for Novel Microbial Products, Fujian Institute of Microbiology, Fuzhou 350007, China

Abstract MAO/HA/CNTs composite coating is synthesized on magnesium alloy by micro arc oxidation (MAO) with Hydroxyapatite/CNTs (HA/CNTs) nano composite powders as additives, which is obtained by chemical precipitation method. SEM, XRD, FTIR and electrochemical workstation are adopted to investigate morphology and phase composition of as-prepared composite coating, corrosion resistance and bioactivities of samples in SBF solutions. The results show that the prepared HA/CNTs composite powders are well crystallized and without any impurities. The HA/CNTs can be deposited on the surface of samples successfully during MAO process, sealing the holes of MAO coating. Moreover, the corrosion potential of MAO/HA/CNTs modified samples is -1.50 V; the surface is deposited by a large number of submicron scale particles after soaking in SBF for 30 days, which shows better biological activity and higher corrosion resistance compared with Mg substrate and MAO modified samples.

Keywords hydroxyapatite; CNTs; magnesium alloy; micro-arc oxidation; bioactive coating

(编辑 田恬)