

医用镁合金微弧氧化涂层制备及降解行为研究进展

张源^{1,2}, 郑瑞宁¹, 刘芸¹, 田亚强¹, 郑小平¹, 王艳丽², 陈连生¹

(1. 华北理工大学 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063210)

(2. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘要:近年来, 镁合金作为“可降解医用金属材料”越来越受到研究人员的青睐。然而, 镁合金的腐蚀降解较快导致的力学衰减显著、材料与骨愈合的适配性减弱是当前限制其临床应用的瓶颈性问题。微弧氧化作为一种有效的减缓镁合金降解速率措施, 具有工艺简单、成膜效率高、膜层整体综合性能优异等优点, 实现了降解速度可控与改善生物相容性双重功能。本文主要从微弧氧化(MAO)涂层形成机制及膜层降解机理出发, 综述了生物医用镁合金微弧氧化涂层研究进展; 详细阐述了微弧氧化涂层镁合金的膜层形成/破裂机制; 系统地归纳了微弧氧化工艺参数和涂层降解性能、生物相容性的本质联系; 揭示了自封孔型氧化膜的生长机制、封孔物质的沉积过程及其保留在微孔内的原因; 概述了复合表面处理技术的膜层物相特征及仿生溶液环境下降解行为规律。最后, 展望了医用镁合金微弧氧化涂层的未来发展方向。

关键词:可降解镁合金; 微弧氧化; 膜层特征; 腐蚀速率; 生物相容性

中图分类号: TG146.22; TG174.451

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)01-0374-14

随着社会的发展和科学技术的不断进步, 以不锈钢、钛合金、镍钛形状记忆合金和钴基合金为代表的传统生物惰性医用金属材料渐渐不能满足患者的需求^[1-3]。近年来, 镁及其合金作为骨/血管修复固定器件的可降解金属材料在生物医学领域上的应用受到了广泛关注。当镁合金作为小型薄壁件血管支架材料(如图 1a, 1c), 能在狭窄的血管内维持支撑及正性重构后, 自行降解消失; 镁合金作为大型骨修复材料时(如图 1b), 能有效地降低应力遮挡效应, 促进骨愈合。因而, 镁合金凭借其自身优异的生物相容性、与骨相匹配的力学性能及自发的可降解性等独特优势成为了传统医用金属材料的有效替代品^[4-6]。但是, 在本课题组先前的研究成果中发现^[7-15], 镁合金较快的腐蚀降解速率导致的力学衰减、材料与骨愈合的适配性减弱等是目前限制镁合金临床应用的瓶颈问题。因此, 如何避免镁合金的快速降解是当前医用领域重要的研究课题之一。

当前, 常见的改善镁合金降解性能的措施有改良合金成分和处理合金表面 2 种, 其中表面改性是合金表面处理的一种常见手段^[16]。相较于其他处理手段, 表面改性工艺在维持镁合金优异的力学性能的基础上, 还可有效改善合金腐蚀速率以及生物相容性等^[17]。在众多的表面改性手段中, 阳极氧化镁合金氧化膜较薄,

难以满足防腐的需求^[18-19]; 金属元素注入镁合金离子注入深度有限, 还可能引起基体的电偶腐蚀效应, 无法对合金提供长期保护^[20-21]; 电沉积制备的涂层与镁合金基体结合力较低, 不能承受过高的应力^[22-24]。化学沉积镁合金虽然具有良好耐蚀性能, 但溶液中的第二相易导致沉积不均匀, 进而使涂层的结合力降低^[25-28]。相比之下, 微弧氧化技术具有处理效率高、膜层与基体结合力强、耐蚀性能好等优点, 逐渐成为镁合金表面改性的主要手段。微弧氧化通常是指在阀金属(铝、钛、镁等)的表面进行等离子体放电原位生长陶瓷膜的一种表面改性技术^[29-31]。但是, 微弧氧化过程中膜层性能会受到电解液特性、电参数及基体组成成分等多种因素的影响。尤其是膜层厚度、结合力以及耐蚀性等指标对工艺参数的变化十分敏感, 进而严重影响镁合金的综合服役性能^[32]。

因此, 本文从微弧氧化涂层形成机制及膜层降解机理出发, 综述了生物医用镁合金微弧氧化涂层研究进展; 阐述了微弧氧化涂层镁合金的膜层形成/破裂机制; 系统地归纳了微弧氧化工艺参数和涂层降解性能、生物相容性的本质联系; 揭示了自封孔型氧化膜的生长机制、封孔物质的沉积过程及其保留在微孔内的原因; 概述了复合表面处理技术的膜层物相特征及仿生

收稿日期: 2022-01-05

基金项目: 河北省自然科学基金青年基金(E2020209153); 河北省省属高校基本科研业务费(JYG2019001); 唐山市科学技术研究与
发展计划(20130205b); 新金属材料国家重点实验室开放基金(2020-Z12)

作者简介: 张源, 男, 1988 年生, 博士, 副教授, 华北理工大学现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063210, E-mail:
zhangy130481@ncst.edu.cn

溶液环境下降解行为规律。最后，展望了医用镁合金微弧氧化涂层的未来发展方向。

1 微弧氧化膜层性能的影响因素

1.1 电解液体系

微弧氧化过程中电解液的组成成分、浓度和添加剂种类是影响合金表面膜层化学组成成分、结构以及性能的关键因素^[33-35]。目前，常见的电解液体系主要包括氢氧化钠体系、硅酸盐体系、磷酸盐体系、铝酸盐体系和聚合物体系。Joni 等^[33]采用 KOH、Na₂SiO₃ 和 Na₂B₄O₇ 的混合溶液作为微弧氧化过程的电解质，

并研究了 KOH 浓度 (0.5~2.0 mol/L) 对 AZ31B 镁合金 MAO 涂层耐蚀性能的影响。研究表明：当 KOH 浓度从 0.5 mol/L 增加到 1.5 mol/L 时，镁合金表面涂层的平均孔径和孔隙率减小，进而提高了合金耐蚀性能。但当 KOH 浓度从 1.5 mol/L 增加到 2.0 mol/L 时，会对合金的平均孔径和微裂纹产生不利的影响。Xia 等^[34]采用微弧氧化方法在 Mg-5Y-7Gd-1Nd-0.5Zr 基体上制备陶瓷涂层，并研究了 NH₄VO₃ 浓度对涂层厚度和耐蚀性的影响。研究表明：随着 NH₄VO₃ 浓度的增加，涂层的厚度和耐蚀性增加。但过多的 NH₄VO₃ 会导致合金涂层表面产生大量气孔和微裂纹，略微降低

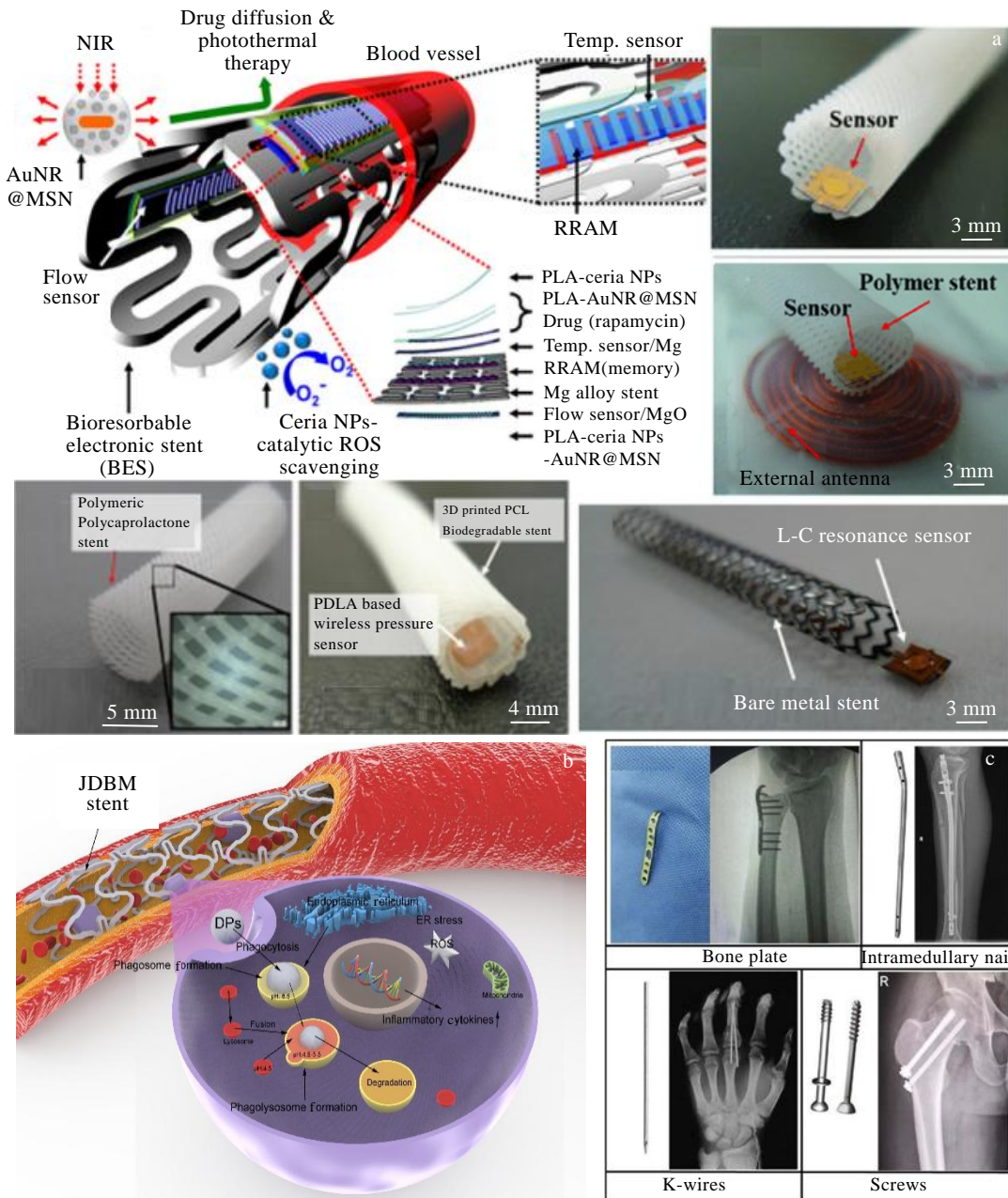
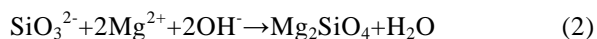
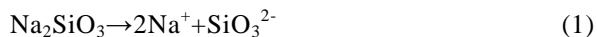


图 1 镁合金在血管支架和骨修复领域的应用

Fig.1 Applications of magnesium alloy in vascular stent (a, c) and bone repair (b)^[1-3]

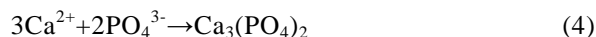
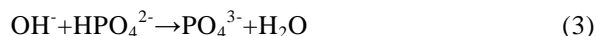
涂层镁合金的耐蚀性能。Askarnia 等^[35]研究了不同含量的氧化石墨烯 (0、10、20 和 30 mg/L) 电解液对微弧氧化 AZ91 镁合金耐蚀性能和生物相容性的影响。研究表明: 由于以下反应的发生, 涂层成分主要为 MgO 和 Mg₂SiO₄。



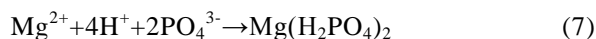
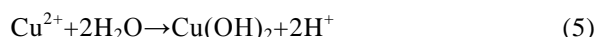
在电解液中加入氧化石墨烯可以减少氧化过程中产生的孔洞, 进而提高合金耐蚀性能。当氧化石墨烯添加量为 20 mg/L 时, 涂层表面均匀, 孔径最小, 腐蚀电流密度降低至 0.24 A/m²。在此基础上, 氧化石墨烯的添加显著提高了合金生物相容性。随着氧化石墨烯添加量的增加, 涂层镁合金的抗菌性能逐渐得到改善。Chen 等^[36]在 Mg-3Zn-0.5Sr 合金表面制备了含 Ag 的 MAO 涂层, 并研究了其耐蚀性能和抗菌性能。研究表明: Ag 离子的加入可以显著提高 MAO 涂层的耐蚀性能, 且 Ag 离子在腐蚀过程中连续缓慢的释放提高了合金的抗菌性能。这是由于合金中形成的 Ag₂O 和 Ag₂CO₃ 相修复了涂层的缺陷, 同时 Ag⁺ 可通过破坏细菌的蛋白质来抑制细菌的增殖, 进而提高了合金耐蚀性能和抗菌性能。此外, 在电解液体系中, 添加剂也是影响膜层性能的一个重要指标。因此, 还需研究添加剂在微弧氧化工艺中的作用, 进而全面阐述电解液体系的作用机理。

电解液添加剂按照化合物种类可分为有机添加剂和无机添加剂两大类。有机添加剂主要是在微弧氧化过程中起到抑弧作用, 使合金表面氧化膜的微孔分布更均匀, 从而提高膜层的致密性和耐蚀性。常见的有机添加剂有醇类、有机胺类、有机硅氧烷、有机酸类等。无机添加剂主要是在微弧氧化过程中参与氧化膜形成过程, 改变膜层微观组织结构, 从而提高膜层的耐蚀性、生物相容性等性能^[37-38]。常见的无机添加剂有纳米 Cu、LiCl 等。Xue 等^[37]通过微弧氧化技术在 AZ31 镁合金表面成功制备了环丙沙星和聚甲基三甲氧基硅烷的内微弧氧化 (MAO/CIP-PMTMS) 涂层, 并研究了其耐蚀性能。从 SEM、EDS 等图 (图 2) 可看出: MAO/CIP-PMTMS 涂层的腐蚀电流密度比 AZ31 镁合金低 3 个数量级。在此基础上, 由于可逆酯化反应的存在, MAO/CIP-PMTMS 涂层表面没有明显的细胞毒性。Dou 等^[38]在含 3 种不同钙盐的 Na₂HPO₄-NaOH 基电解液中, 采用 MAO 技术在 Mg-2Zn-1Ca-0.8Mn 合金表面制备了氧化膜, 并对比了 3 种合金耐蚀性能。研究表明: 在含 (CH₃COO)₂Ca 和 Ca(C₆H₁₁O₇)₂ H₂O 的电解质中形成的涂层镁合金的耐蚀性低于在含 (C₆H₅O₇)₂Ca₃ 4H₂O 的电解质中形成的涂层。这是由于在含 (C₆H₅O₇)₂Ca₃ 4H₂O 和 (CH₃COO)₂Ca 的电解质中

发生下列反应, 产生的 Ca₃(PO₄)₂ 导致电解质不稳定, 形成的膜层不均匀, 进而降低了合金耐蚀性能。



Chen 等^[39]研究了含纳米 Cu (CuNPs) 的 MAO 镁合金的耐蚀性能和生物相容性。研究表明: 当浸泡 2 周后, 含 Cu 的 MAO 涂层合金的腐蚀速率为 0.16 mm/a, 远低于 MAO 涂层和未涂层合金的腐蚀速率。MAO 涂层镁合金表面出现部分的腐蚀坑和细菌, 而含 Cu 的 MAO 涂层合金表面均匀致密, 没有明显的腐蚀坑, 且未观察到细菌的存在, 耐蚀性能和抗菌性能良好。反应如下式:



与 Ca、Mg 相比, Cu 是惰性元素, 可起到稳定涂层作用, 且 Cu 离子水解生成 H⁺, 涂层表面有更多的 Ca-P 沉积到微孔中, 使合金表面腐蚀产物均匀致密, 抑制腐蚀过程。Lin 等^[40]通过微弧氧化技术在纯 Mg 上制备了含和不含 Li 的涂层, 并对比了其耐蚀性和生物相容性。研究表明: 在 MAO 涂层中加入 Li 可使涂层中孔隙数量减少, 从而提高镁合金的耐蚀性能。MAO 涂层可提高合金生物相容性, 而 Li-MAO 涂层合金可进一步促进细胞增殖分化以及相关成骨基因的表达。最后, 作者总结了不同电解质或添加剂下镁合金的腐蚀电流密度 (表 1), 从中可以看出: 选择合适的电解液体系和添加剂能有效提高镁合金膜层的质量, 进而降低腐蚀速率。此外, 膜层质量的改善还可以提高镁合金的生物相容性^[33-36,38-40]。

1.2 电流模式与电参数

微弧氧化过程中能耗过大是制约其广泛应用的主要问题, 且单一电源形成的膜层质量和性能不佳。因此, 通过优化电流模式, 可以起到降低能耗和获得高性能 MAO 膜层的作用^[41-43]。Chen 等^[41]系统地研究了单恒流模式下镁合金微弧氧化膜的形成过程。研究表明: 微弧氧化过程可分为阳极氧化阶段、钝化膜穿孔阶段、微弧快速生长阶段、大弧放电阶段和自修复阶段 5 个阶段。其中, 第 3 阶段主要影响涂层厚度, 而最后阶段对膜层的质量起关键作用。Narayanan 等^[42]研究了在直流模式下制备的 MAO 涂层镁合金的耐蚀性能。研究表明: 相较于未处理和阳极氧化镁合金, MAO 涂层可使镁合金表面均匀改性, 形成层状 Mg(OH)₂, 进而提高了合金的耐蚀性能。为进一步探究电流模式对 MAO 镁合金耐蚀性能的影响, Wang 等^[43]对比了单极模式和双极模式下微弧氧化涂层 AZ91D 镁合金

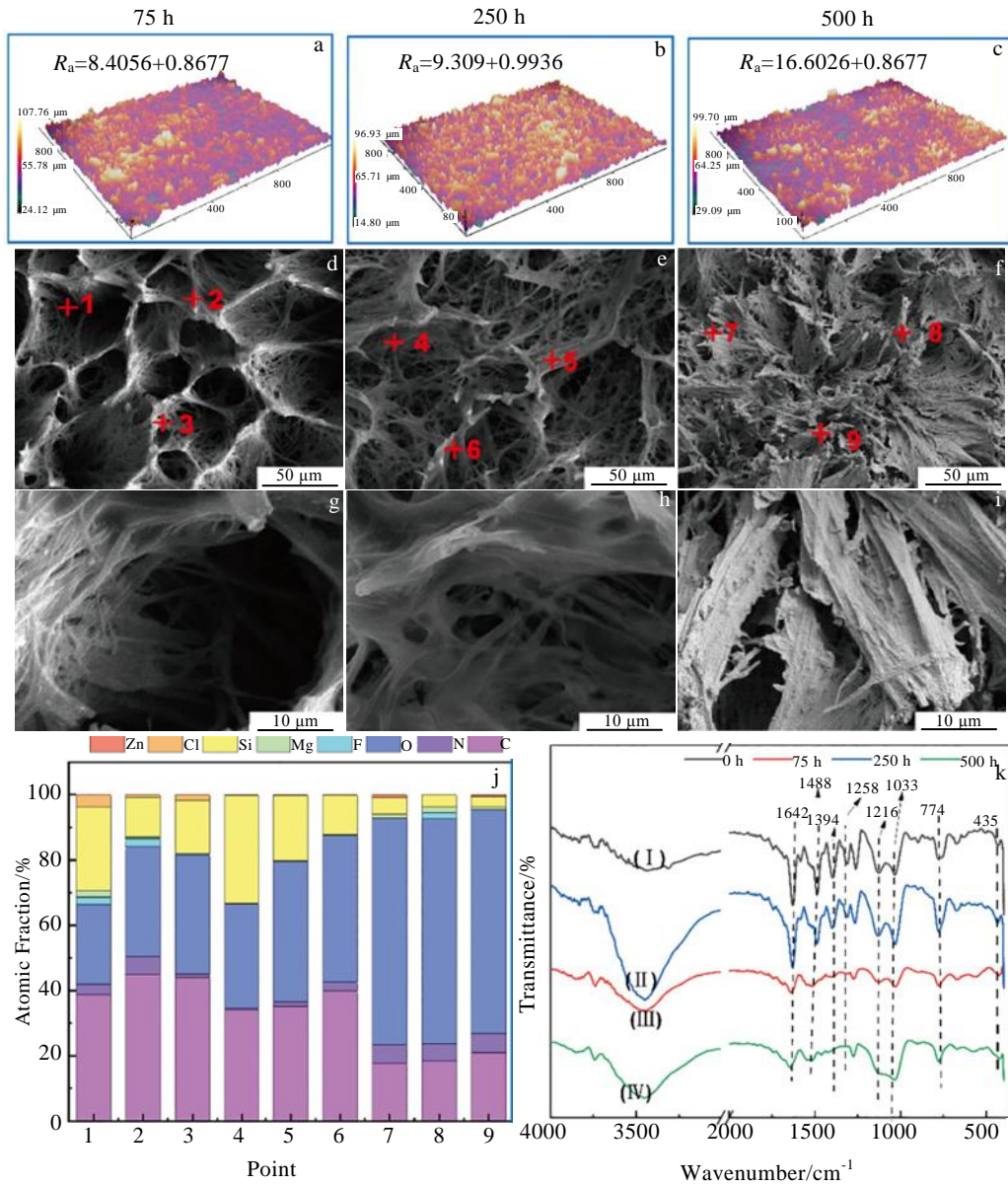


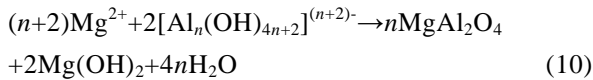
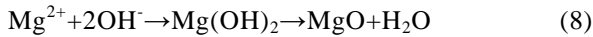
图 2 MAO/CIP-PMTMS 涂层在汉克溶液中浸泡 75、250 和 500 h 后的 3D 图像，SEM 像，EDS 和 FTIR 光谱
 Fig.2 3D (a-c) and SEM (d-i) images, EDS (j) and FTIR (k) spectra of the MAO/CIP-PMTMS coating after immersion for 75, 250 and 500 h in Hank's solution^[37]

表 1 不同电解质或添加剂下的镁合金腐蚀电流密度

Table 1 Corrosion current density of magnesium alloy with different electrolytes or additives

Substrate	Electrolyte	Additive	Corrosion solution	$I_{corr}/A\ cm^{-2}$	Ref.
AZ31B	KOH, Na ₂ SiO ₃ , Na ₂ B ₄ O ₇	-	NaCl	2.86×10^{-7}	[33]
Mg-5Y-7Gd-1Nd-0.5Zr	NH ₄ VO ₃ , Na ₂ SiO ₃ , NaOH, (NaPO ₃) ₆	-	NaCl	1.029×10^{-6}	[34]
AZ91	Na ₂ SiO ₃ , KOH, graphene oxide	-	SBF	2.4×10^{-1}	[35]
Mg-3Zn-0.5Sr	CH ₃ COOAg	-	SBF	1.208×10^{-6}	[36]
Mg-2Zn-1Ca-0.8Mn	Na ₂ HPO ₄ , NH ₄ HF ₂ , KOH, C ₃ H ₈ O ₃	(C ₆ H ₅ O ₇) ₂ Ca ₃ ·4H ₂ O	SBF	5.243×10^{-8}	[38]
Mg-2Zn-1Ca-0.8Mn	Na ₂ HPO ₄ , NH ₄ HF ₂ , KOH, C ₃ H ₈ O ₃	(CH ₃ COO) ₂ Ca	SBF	6.133×10^{-8}	[38]
Mg-2Zn-1Ca-0.8Mn	Na ₂ HPO ₄ , NH ₄ HF ₂ , KOH, C ₃ H ₈ O ₃	Ca(C ₆ H ₁₁ O ₇) ₂ ·H ₂ O	SBF	3.296×10^{-7}	[38]
Mg-2Zn-1Gd-0.5Zr	HA, KF, (NaPO ₃) ₆	Cu NPs	Hank's	1.68×10^{-7}	[39]

的微观组织和耐蚀性能。研究表明：2 种涂层主要由 MgO、Mg₂SiO₄ 和 MgAl₂O₄ 组成，MgAl₂O₄ 主要通过下列式子产生：



单极模式下涂层的平均厚度比双极模式下涂层的平均厚度要薄。因此，在双极模式下得到的涂层组织致密，厚度较高，具有较好的耐蚀性能。Ly 等^[44]研究了不同电流模式（单极、双极和混合电流模式）下 MAO 涂层微结构及对 Mg-Zn-Ca 合金降解行为的影响规律。从合金表面及截面形貌（图 3）可看出：相比于单极、双极模式下，混合电流模式下的 MAO 涂层的平均微孔尺寸最小。不同电流模式下的 MAO 涂层均可提高合金耐蚀性能，其中在混合模式下的 MAO 镁合金具有最佳的表面完整性及致密性。通过上述实

验可看出：混合电流模式可通过改善膜层厚度、表面粗糙度以及致密性等方式，起到提高膜层性能以及降低能耗的作用。

电参数是影响氧化膜厚度和质量的重要因素之一，主要包括电流密度（恒流模式）、氧化电压（恒压模式）以及频率（脉冲电源）等。总体来说，电参数对不同电源类型或工作模式的膜层厚度、表面结构及性能的影响规律基本一致。但当电解液类型不同时候，微弧氧化工艺的最佳电参数存在差异。在恒流控制模式下，电流密度是决定微弧氧化过程能否进行、影响膜层性能和质量的决定性因素^[46-47]。Ezhilselvi 等^[46]对比了 3 种电流密度（0.026, 0.046, 0.067 A/cm²）下制备的 MAO 涂层 AZ31B 镁合金的耐蚀性能。研究表明：随着电流密度的增加，孔径增大，涂层厚度增加，致使涂层的表面粗糙度也随之增大。但是，0.046 A/cm² 条件下制备的 MAO 涂层腐蚀电流密度最低，耐蚀性最好。Anawati 等^[47]研究了电流密度（600、800、1000 A/m²）对 MAO 涂层镁合

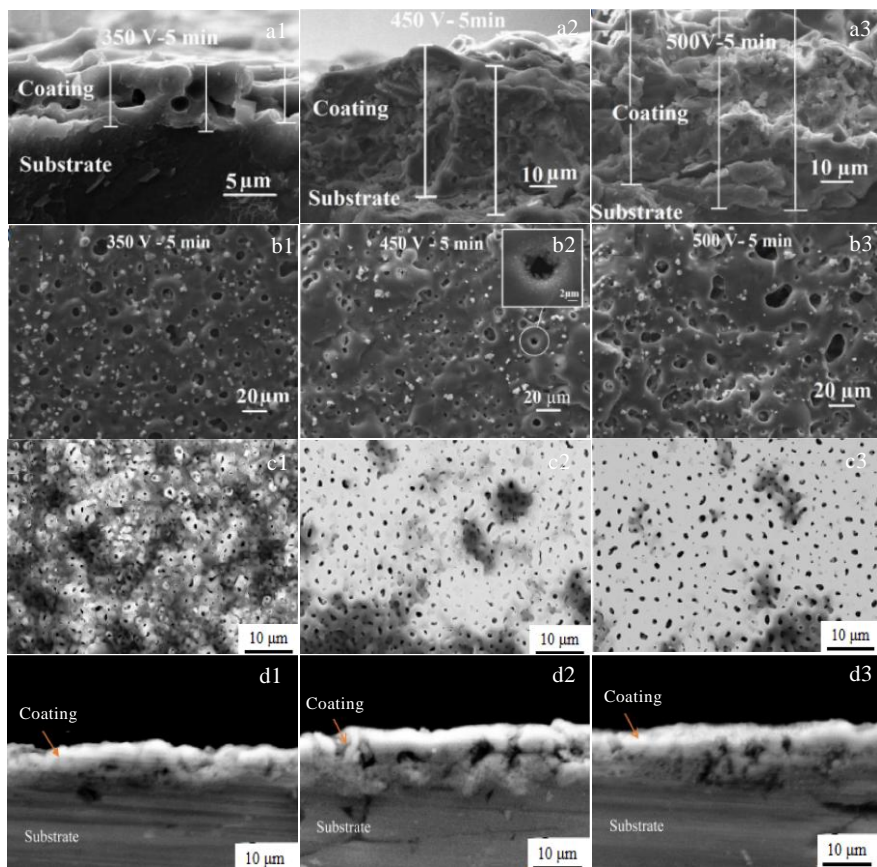


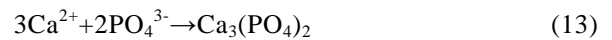
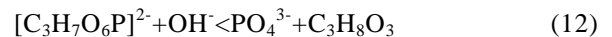
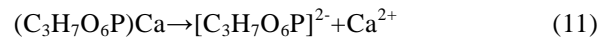
图 3 不同电压下形成的涂层横截面和表面 SEM 像及不同电流模式下 MAO 涂层的表面和截面形貌

Fig.3 SEM images of cross section (a1-a3) and surface (b1-b3) of the coating formed under 350 V (a1, b1), 450 V (a2, b2), and 500 V (a3, b3); surface (c1-c3) and cross section (d1-d3) morphologies of MAO coating under unipolar (c1, d1), bipolar (c2, d2) and mixed (c3, d3) current modes^[44-45]

金耐蚀性能的影响。研究表明：在 800 A/m^2 的电流密度下制备的涂层镁合金耐蚀性能最好。产生上述现象的原因是：与其他 2 种涂层相比，在 800 A/m^2 电流密度下形成的涂层在金属界面附近的孔隙率更低。致密的界面提供了更好的涂层附着力以及腐蚀屏障，进而提高了合金耐蚀性能。由此可见，随着电流密度的增大，氧化膜层生长速率增大，膜层厚度增加，进而提高合金耐蚀性能。但当电流密度超过一定值时，膜层生长速率下降，致密性变差，进而导致合金的耐蚀性能降低。

在恒压控制模式下，随电压的升高，微弧氧化膜生长速率加快，膜层厚度、表面孔隙率及耐蚀性能均有所增加。但当电压过高时，容易导致膜层局部击穿及防腐性能失效^[45,48]。Tang 等^[48]在不同外加电压下采用微弧氧化法在 AZ31 镁合金表面制备涂层，并对其耐蚀性能。研究表明：涂层主要由氧化镁和羟基磷灰石组成。当施加较高电压后，薄膜中微孔尺寸减小，但数量增加。随着电压的增加，羟基磷灰石相的数量增加，进而提高了合金的耐蚀性能，而涂层的结合强度仅略有降低。Sedelnikova 等^[45]研究了不同电压（350、450、500 V）下 MAO 涂层镁合金的耐蚀性能。从 SEM 像（图 3）可看出：在 350 V 下沉积的涂层具有均匀的多孔形貌和结构，微孔尺寸相近，而在较高电压下沉积的 MAO 涂层中形成了大量形状不规则、大小不一的气孔。因此，在 350 V 下沉积的涂层镁合金具有最佳的耐蚀性能。Dou 等^[49]在不同电压下制备了含磷酸三钙（TCP）的 MAO 镁合金，并研究

了其耐蚀性能及生物相容性。TCP 的形成过程可通过以下式子来说明：



研究表明：外加电压通过影响放电能量和电场效应对涂层的结构及性能产生影响。随着电压的增大，MAO 涂层变得更加均匀致密，表面 Mg、Ca 等元素含量增大，可有效地防止腐蚀溶液的渗透以及促进细胞的增殖、分化，进而提高了合金耐蚀性能和生物相容性。最后，本节总结了不同电流模式及电参数下的镁合金腐蚀电流密度（表 2），从表中可看出膜层耐蚀性能对电流模式和电参数的变化十分敏感。因此，选择合适的电流模式和电参数可得到性能更加优异的微弧氧化涂层镁合金。但是，由于在实验中不能精确的控制电参数的变化，难以获得电参数和膜层性能间精准的本质联系。因此通过计算机模拟来进一步优化电参数显得尤为重要^[42-48]。

1.3 预处理与封孔处理

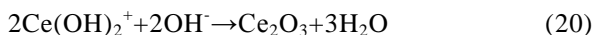
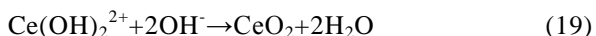
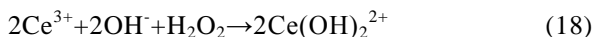
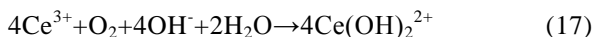
预处理是在进行微弧氧化工艺前，对合金表面运用恰当的工艺进行处理，以提高后续 MAO 膜层性能的一种方法^[50-51]。Hariprasad 等^[50]研究了铈盐转化作为 MAO 预处理对膜层防腐性能的影响，铈转化膜生成反应如下：



表 2 不同电流模式或电参数下的镁合金腐蚀电流密度

Table 2 Corrosion current densities of magnesium alloy under different current modes or electrical parameters

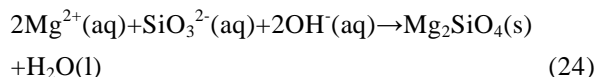
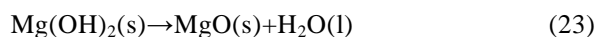
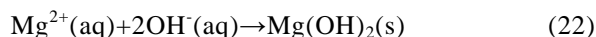
Substrate	Current mode	Current density/ A cm^{-2}	Voltage/V	Corrosion solution	$I_{\text{corr}}/\text{A cm}^{-2}$	Ref.
Mg	Direct	-	-	HBSS	1.1×10^{-6}	[42]
AZ91D	Unipolar	-	-	NaCl	1.59×10^{-6}	[43]
AZ91D	Bipolar	-	-	NaCl	9.68×10^{-9}	[43]
Mg-Zn-Ca	Unipolar	-	-	Hank's	1.94×10^{-5}	[44]
Mg-Zn-Ca	Bipolar	-	-	Hank's	2.40×10^{-5}	[44]
Mg-Zn-Ca	Mixture	-	-	Hank's	1.62×10^{-5}	[44]
AZ31B	-	0.026	-	NaCl	9.085×10^{-9}	[46]
AZ31B	-	0.046	-	NaCl	7.798×10^{-10}	[46]
AZ31B	-	0.067	-	NaCl	3.420×10^{-9}	[46]
AZ31	-	0.06	-	NaCl	1.17×10^{-6}	[47]
AZ31	-	0.08	-	NaCl	5.67×10^{-7}	[47]
AZ31	-	0.10	-	NaCl	1.34×10^{-4}	[47]
AZ31	-	-	250	Hank's	2.56×10^{-6}	[48]
AZ31	-	-	300	Hank's	8.54×10^{-6}	[48]
AZ31	-	-	350	Hank's	4.23×10^{-7}	[48]
AZ31	-	-	400	Hank's	1.06×10^{-7}	[48]
AZ31	-	-	450	Hank's	5.23×10^{-7}	[48]
AZ31	-	-	500	Hank's	1.12×10^{-6}	[48]
Mg-0.8Ca	-	-	350	NaCl	1.8×10^{-6}	[45]
Mg-0.8Ca	-	-	450	NaCl	7.2×10^{-7}	[45]



研究表明：铈盐转化膜能够提供合金均匀的表面结构，进一步增强后续 MAO 膜层的致密性，从而提高了合金耐蚀性能。Chen 等^[51]研究了超声冷锻工艺预处理 (UCFT) 对微弧氧化 AZ31B 镁合金耐蚀性能的影响。研究表明：经超声冷锻工艺预处理后，镁合金表面涂层的耐蚀性能得到了显著提高。这是由于预处理降低了 AZ31B 镁合金的表面孔径和晶粒尺寸，进而形成了致密的纳米层结构。预处理合金经微弧氧化后，在涂层上残留的纳米层有助于提高 MAO 涂层镁合金的耐蚀性能。Ma 等^[52]研究了等通道角压预处理 (ECAP) 对 AZ91D 镁合金 MAO 膜层耐蚀性能的影响。研究表明：随着等通道角压道次的增加，MAO 涂层的致密度和厚度先减小后增大，其中 16 道次预处理 MAO 合金具有最低的腐蚀速率。这是由于等通道角压可使合金微观结构更均匀，显著降低了 α -Mg 相的尺寸，进而获得超细组织，提高了后续 MAO 涂层的耐蚀性能。Yan 等^[53]研究了固溶处理作为预处理的 MAO 涂层 Mg-0.06Cu 镁合金的耐蚀性能及生物相容性。研究表明：固溶处理消除了镁合金中的大部分 Mg₂Cu 相颗粒，有利于形成磷酸钙等腐蚀产物，进而使固溶态合金表面的 MAO 涂层腐蚀速率显著降低。同时，Mg-0.06Cu 合金表面的 MAO 涂层可以有效抑制溶液中 pH 值的升高，使合金表现出良好的生物相容性。综上所述，预处理工艺通过使合金显微组织改性获得均匀致密的表面结构，进而提高了后续微弧氧化膜层的综合性能指标。

微弧氧化技术中的放电过程会导致膜层产生微观多孔的结构，从而使膜层对合金基体的防护能力大大降低。因此，可通过封孔处理来降低合金表面孔隙率，提高氧化膜层的致密度，进而提高合金耐蚀性能^[54-56]。当前，封孔的主要方法有沸水、铬酸盐、硅酸盐、磷酸盐、溶胶-凝胶、碳酸盐、石蜡以及有机物封孔等。Zhu 等^[54]研究了微弧氧化涂层镁合金经水热处理和加热处理后的耐蚀性能。研究表明：水热处理和加热处理均可降低合金的降解速率。这是由于水热处理后，合金的表面形貌发生了明显变化，表面的微孔结构几乎消失且覆盖着大量的微米片状结构，说明水热处理具有显著的密封效果。加热处理后合金表面的片状结构尺寸明显变小，涂层更加致密，从而提高合金耐蚀性能。Zheng 等^[55]研究了含 CeO₂ 粒子的 Ca-P 基微弧氧化膜纯镁的耐蚀性能。从自封机理示意图 (图

4) 可看出：MAO 涂层组分熔点的不同是影响孔隙自封闭的关键因素。相较于其他涂层组分，CeO₂ 粒子具有较高的熔点，可在孔隙底部快速沉积。而那些熔点较低的组分固化较慢，沉积较晚，进而使多孔的 MAO 涂层转变为自封闭的 MAO 涂层，显著提高了合金的耐蚀性能。因此，含 CeO₂ 粒子的 MAO 涂层可以为镁合金提供长期稳定的保护。Luo 等^[56]在 Mg-5Sn-1Zn 合金表面制备了疏水性的 MAO 涂层，并对其防腐机理进行了研究。研究表明：当腐蚀溶液与合金相接触时，疏水性表面可将空气困于孔中，减少了液体与合金的实际接触面积，阻碍了腐蚀溶液的渗透，进而提高合金耐蚀性能。最近，部分环境友好型的封孔处理方法得到了越来越多学者的青睐。Liu 等^[57]采用蒸汽处理方法，成功的实现了 AZ31 镁合金微弧氧化涂层的密封工艺。结合等效电路图 (图 4) 和研究结果可看出：蒸气密封处理没有改变 MAO 涂层的厚度，且使 Mg、Si、O 等元素在 MAO 涂层中分布更为均匀。这是由于 MAO 涂层主要由 MgO 和 Mg₂SiO₄ 组成，蒸气处理使 MgO 与 H₂O 发生水合反应，使 MgO 转化为具有优异膨胀性能的水化 MgO 和 Mg(OH)₂，使孔隙得到封闭，进而提高合金耐蚀性能。密封机理如下式：



因此，蒸气处理可以显著提高镁合金的耐蚀性，且不会对环境造成破坏，是一种有效的密封镁合金表面 MAO 涂层的方法。最后，作者总结了不同处理工艺下的镁合金腐蚀电流密度 (表 3)，从表及上述研究结果中可看出预处理及封孔处理通过改善镁合金微弧氧化处理前后的表面结构，可有效降低合金的降解速率^[50-57]。但是，单一的微弧氧化涂层难以满足在复杂环境 (尤其是人体内环境) 下对镁合金的多种功能性需求，因此复合涂层是未来的主要发展方向，相关的叙述见 1.4 节。

1.4 复合涂层

近年来，研究表明^[25-26, 58-64]：相较于体外降解环境，镁合金在人体内会受到腐蚀离子多样、复杂载荷、摩擦磨损、流动冲蚀、腐蚀疲劳等多因素影响，其降解机制更为复杂。单一的 MAO 膜与镁合金基体呈冶金结合及表面微观多孔的特性，不能满足体内复杂环境下的服役需求，而复合涂层具备均匀、无缺陷等特点，可更有效地调控合金降解速率以及改善其生物相容性。因此，可将电沉积、溶胶-凝胶、等离子喷涂等技术与微弧氧化技术复合，从而制备性能更加优异的

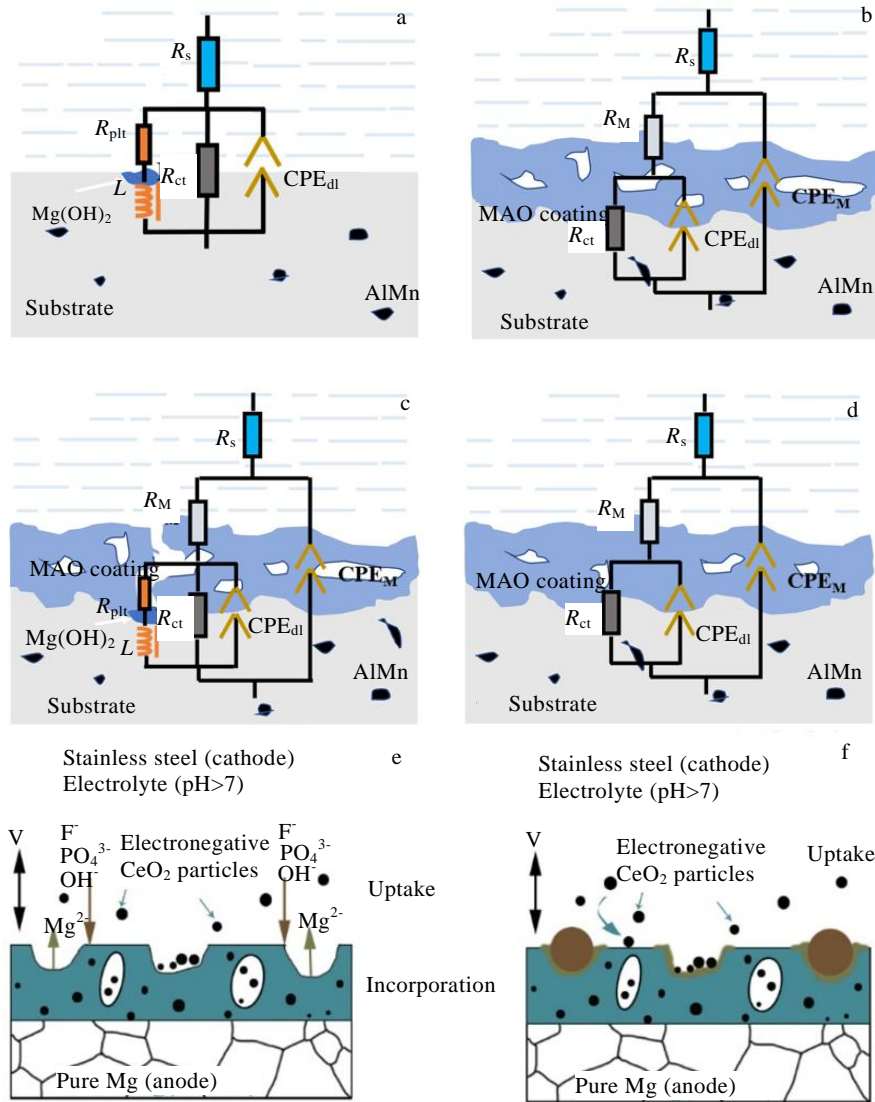
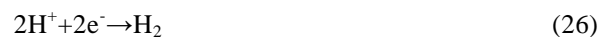
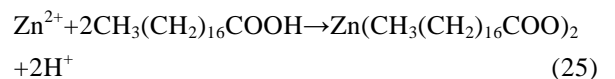


图 4 未密封 MAO, 373 K-4 h, 413 K-4 h, 453 K-2 h 的等效电路图以及含 CeO₂ 颗粒的 MAO 试样自封孔机理示意图
 Fig.4 Equivalent circuit diagrams of unsealed MAO (a), 373 K-4 h (b), 413 K-4 h (c), and 453 K-2 h (d); schematic diagrams of self-sealing pore mechanism of MAOed specimens containing CeO₂ particles: (e) plasma discharge process and (f) self-sealing pore process^[55,57]

复合涂层。Yu 等^[65]研究了 MAO/CS (壳聚糖) 复合涂层 Mg-4Li-1Ca 合金的耐蚀性能。研究表明：复合涂层显著降低了合金的降解速率，腐蚀电流密度相较于未涂层合金降低了 1 个数量级以上。这是由于在腐蚀溶液中，CS 涂层优先降解，可对 MAO 涂层起到良好的保护作用，进而提高了合金耐蚀性能。为进一步研究浸渍次数对合金耐蚀性能的影响，Dou 等^[66]研究不同浸渍次数的 MAO/CS 复合涂层镁合金的耐蚀性能。研究表明：CS 膜层能有效地封闭 MAO 涂层，进而提高了 MAO 涂层的耐蚀性能。其中在 CS 溶液中浸渍 3 次的 MAO 涂层由于微裂纹少、厚度大，其耐蚀性能较其他复合涂层得到显著提高。Cui 等^[67]探究了微弧氧化/电沉积制备的 MAO/ZnSA (硬脂酸锌) 复

合涂层的耐蚀性能。研究结果表明：MAO/ZnSA 复合涂层具有超疏水性，可有效地封闭 MAO 涂层，进而抑制腐蚀过程。涂层疏水性主要是由下列反应造成的：



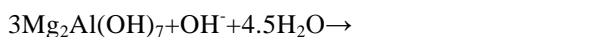
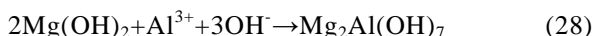
H₂ 的释放促进了微纳米结构的形成，从而使合金表面获得了优异的超疏水性能。Dou 等^[68]采用 MAO 工艺与溶胶-凝胶技术相结合，成功的在镁合金表面制备了复合涂层，并研究了其耐蚀性能。研究表明：MAO 涂层主要由 MgO、MgCO₃、Mg₂SiO₄、Ca₃(PO₄)₂ 组成，复合涂层有效地提高了合金耐蚀性能。这是由于溶胶-凝胶膜层有效地封闭了 MAO 涂层的微孔，使涂层

表 3 不同处理工艺下的镁合金腐蚀电流密度

Table 3 Corrosion current densities of magnesium alloy under different treatment processes

Substrate	Treatment process	Corrosion solution	$I_{corr}/A\ cm^{-2}$	Corrosion rate/mm a ⁻¹	Ref.
AZ31	CC	SBF	1.18×10^{-9}	-	[50]
AZ31B	UCFT	SBF	1.96×10^{-5}	-	[51]
Mg-0.06Cu	Solution treatment	Hank's	-	0.32	[53]
AZ91	Heat treatment	NaCl	1.6191×10^{-8}	-	[54]
Mg	0 g/L CeO ₂	Hank's	4.49×10^{-7}	10.26×10^{-3}	[55]
Mg	1 g/L CeO ₂	Hank's	3.20×10^{-7}	7.31×10^{-3}	[55]
Mg	2 g/L CeO ₂	Hank's	1.87×10^{-7}	4.27×10^{-3}	[55]
Mg	3 g/L CeO ₂	Hank's	2.51×10^{-7}	5.71×10^{-3}	[55]
Mg-5Sn-1Zn	SA	NaCl	7×10^{-8}	-	[56]
AZ31	Steam treatment	NaCl	1.269×10^{-9}	-	[57]

表面更均匀致密。同时复合涂层表面沉积了更多的腐蚀产物, 这些腐蚀产物起到了保护层的作用, 阻碍了 MAO 涂层的溶解, 从而降低了合金降解速率。Li 等^[69]研究了镁-铝层状双氢氧化物和微弧氧化的 (MAO-LDH) 复合涂层镁合金的耐蚀性能。涂层的化学反应式如下:



涂层形成示意图如图 5 所示。从图中可看出: Al 离子的大量沉积促进了 LDH 膜层的生长。LDH 膜层具有较强的密封修复能力, 可保持复合涂层的完整性, 进而提高了镁合金耐蚀性能。Gnedenkov 等^[70]通过微弧氧化和电沉积的方法在镁合金上制备了多孔磷酸钙环氧树脂涂层, 并研究了其耐蚀性能。从扫描振动电极测试 (SVET) 和扫描离子选择性电极技术 (SIET) 图 (图 5) 中可看出: 复合涂层镁合金在经过长时间浸泡后, 除了小的氢泡外, 涂层表面没有凹陷或其他可见变化。这是由于复合涂层通过建立额外的物理屏障, 提高了表面均匀性, 进而提高了合金耐蚀性能。Bordbar-Khiabani 等^[71]研究了 2 种条件下 (正常和炎症) PEO/BSP (倍他米松磷酸钠) 涂层镁合金的耐蚀性能。研究表明: PEO 涂层镁合金在炎症条件下腐蚀溶液通过外部多孔层通道渗透到涂层中, 致使合金表面无典型的 PEO 结构。PEO/BSP 涂层在正常及炎症条件下均没有明显的腐蚀损伤。由此可知在酸性炎症介质中, 药物层提供了更有效的阻挡腐蚀离子进入 PEO 涂层的屏障, 显著提高了 AZ91 镁合金的耐腐蚀性。

复合涂层在调控镁合金腐蚀速率的同时, 还可以增强合金生物相容性, 甚至部分复合涂层还可使合金具有优异的抗菌性、抗血栓性等性能。Wang 等^[72]对比了有无经过电沉积处理 (ED) 的微弧氧化涂层镁合金的耐蚀性能。研究表明: 电沉积过程中产生羟磷灰石

(HA) 层, 有效地覆盖了涂层的微孔隙和微裂缝。同时, MAO-ED 涂层表面 Ca/P 达到 1.60, 接近种植体标准值 (1.67), 具有良好的潜在生物相容性。Zhang 等^[73]研究了微弧氧化/层状双氢氧化物 (PEO/LDH) 复合涂层 Mg-Fe 合金的耐蚀性能和生物相容性。研究表明: LDH 纳米片可以提高 PEO 涂层的耐蚀性能。PEO/LDH 涂层镁合金的溶血率低于 PEO 涂层镁合金的溶血率。此外, PEO/LDH 涂层比 PEO 涂层更有利于细胞粘附和增殖。Wang 等^[74]研究了 PEO/LDH 镁的体内生物相容性。研究表明: 复合涂层的炎症反应程度最轻。LDH 层通过封闭 MgO 层的多孔结构, 有效地抑制了 PH 值的变化, 进而改善 Mg 的生物相容性, 增强体内成骨活性。为进一步研究复合涂层对镁合金生物相容性的影响机理, Xue 等^[37]在 AZ31 镁合金表面利用微弧氧化和浸渍处理制备了 MAO/CIP-PMTMS 复合涂层, 并研究了其耐蚀性能及生物相容性。研究表明: 由于复合涂层的疏水性和物理阻隔作用, MAO/CIP-PMTMS 复合涂层的耐蚀性能显著提高。复合涂层表现出良好的生物相容性和抗菌性能, 这是由于复合涂层在降解过程中不断释放 CIP, 参与 DNA 的复制以及抑制 DNA 旋转酶, 从而使镁合金具有优异的抗菌性能。Ghafarzadeh 等^[75]探究了微弧氧化和电喷雾工艺相结合制备的微弧氧化和聚癸二酸甘油复合涂层 (MAO-PGS) AZ91 镁合金的耐蚀性能及生物相容性。研究表明: 在 SBF 溶液中, 经过 MAO 和 PGS 处理后, AZ91 合金的腐蚀电流密度从 $8.9\ \mu A/cm^2$ 下降到 $0.04\ \mu A/cm^2$ 。同时, 复合涂层显著地促进了 HUVECs 细胞的增殖。Dou 等^[76]研究了 MAO/CS 复合涂层的耐蚀性能及生物相容性。研究表明: 复合涂层显著降低了合金的腐蚀速率, 且具有优异的生物相容性, 能有效地促进细胞增殖和分化。产生上述现象的原因为: 相比于 MAO 涂层, MAO/CS 复合涂层具有均匀、无缺陷的特点, 可显著降低腐蚀产物的生成量, 维持人体内正常的 Ph 值, 进

而提高合金耐蚀性能及生物相容性。Razavi 等^[77]利用微弧氧化和电沉积的手段在 AZ91 镁合金表面制备了纳米复合涂层，并研究了其耐蚀性能和生物相容性。研究表明：复合涂层使 AZ91 镁合金的腐蚀速率由 $0.57 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 降至 $0.08 \text{ mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。从组织图像(图 6)可看出：与未涂层种植体相比，复合涂层种植体周围组织的骨再生得到改善，炎症反应减少。这是由于复合涂层降低了合金腐蚀速率，进而减少了植入物与体液的直接接触。Chen 等^[78]通过层层成膜技术(LBL)将纳米 TiO_2 和肝素钠(HPs)交替复合到 MAO 涂层上，并研究了其耐蚀性能和生物相容性。研究表明：添加 3

个 LBL 膜后的样品能有效地封闭 MAO 涂层的孔隙，使表面形貌更均匀，涂层结合强度更好，从而获得最佳的耐蚀性能。固定化肝素层能有效抑制血小板在合金表面粘附，进而降低溶血率。综上所述：开发新型复合涂层可改善合金的表面性能和耐蚀性能，为生物医用植入物提供合适的基体，对促进微弧氧化涂层镁合金的临床应用具有积极意义。在此基础上，作者对不同复合涂层镁合金的腐蚀电流密度进行了总结(表 4)，从表中可看出复合涂层能有效地提高镁合金耐蚀性能，且总体上耐蚀性相较于单一的微弧氧化涂层更好一些。

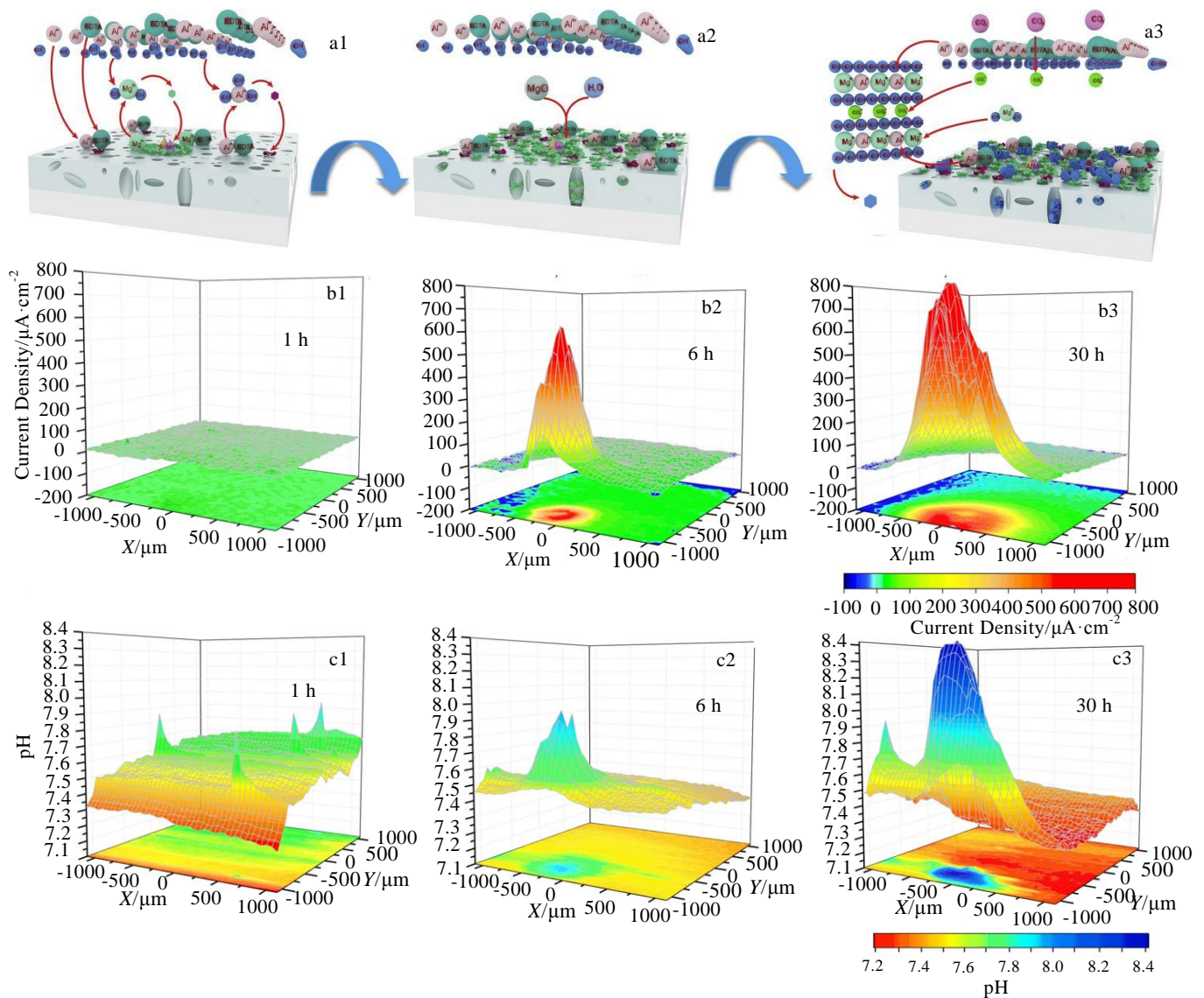


图 5 MAO-LDH 涂层生长机理示意图及 PEO 样品在 MEM 溶液中浸泡不同时间后的 SVET 和 SIET 3D 图

Fig.5 Schematic diagrams of growth mechanism of the MAO-LDH coating: (a1) dissolution of $\alpha\text{-Mg}$, (a2) decomposition of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and (a3) formation of coating; SVET (b1-b3) and SIET (c1-c3) 3D maps for the sample with PEO-coating after 1 h (b1, c1), 6 h (b2, c2), and 30 h (b3, c3) of exposure to MEM solution^[69-70]

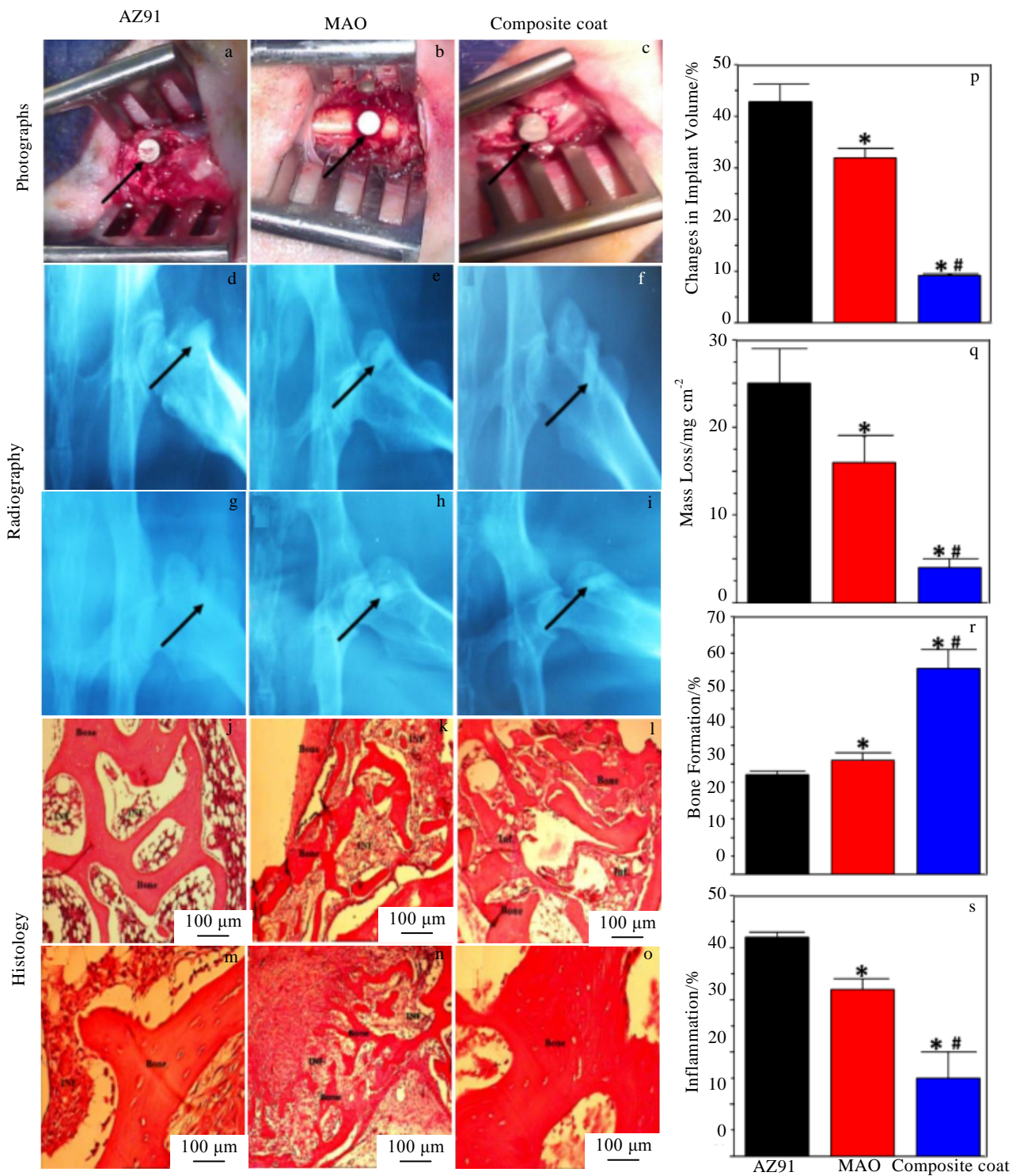


图 6 AZ91、MAO 和纳米复合涂层样品的手术照片、摄像照片和组织学图像以及种植体体积、质量减轻、骨形成百分比和炎症的变化

Fig.6 Surgical photos (a-c), radiography images (d-i), and histological images (j-o) of AZ91 (a, d, g, j, m), MAO (b, e, h, k, n) and nanocomposite coated (c, f, i, l, o) samples; change in implant volume (p), mass loss (q), percentage of bone formation (r), and inflammation (s) for AZ91, MAO and nanocomposite samples^[77]

表4 复合涂层镁合金腐蚀电流密度

Table 4 Corrosion current density of composite coated magnesium alloy

Substrate	Coating	Corrosion solution	Corrosion current density of composite coating, $I_{corr}/A\ cm^{-2}$	Corrosion current density of MAO or PEO, $I_{corr}/A\ cm^{-2}$	Ref.
AZ31	MAO/CIP-PMTMS	Hank's	7.13×10^{-8}	3.54×10^{-7}	[37]
Mg-4Li-1Ca	MAO/CS	Hank's	6.714×10^{-6}	9.326×10^{-6}	[65]
Mg-Zn-Ca	MAO/CS	SBF	4.899×10^{-6}	9.416×10^{-5}	[66]
Mg-4Li-1Ca	MAO/ZnSA	NaCl	7.68×10^{-8}	8.36×10^{-6}	[67]
AZ31	MAO/LDH	Hank's	6.81×10^{-9}	3.94×10^{-7}	[69]
MA8	PEO/EPD	MEM	7.6×10^{-10}	5.4×10^{-6}	[70]
AZ91	PEO/BSP	SBF	0.07×10^{-6}	0.89×10^{-6}	[71]
AZ31	PEO/LDH	NaCl	2.13×10^{-8}	8.63×10^{-7}	[73]
AZ91	MAO-PGS	PBS	2.5×10^{-7}	3.6×10^{-7}	[75]
Mg-Zn-Ca	MAO/CS	SBF	3.104×10^{-9}	4.698×10^{-5}	[76]
Mg-3Zn-0.5Sr	MAO/HPs-1	SBF	2.493×10^{-7}	3.723×10^{-6}	[78]
Mg-3Zn-0.5Sr	MAO/HPs-3	SBF	2.776×10^{-7}	3.723×10^{-6}	[78]
Mg-3Zn-0.5Sr	MAO/HPs-6	SBF	7.584×10^{-7}	3.723×10^{-6}	[78]

2 结语

镁合金作为“新型可降解医用金属材料”受到了越来越多的研究人员的青睐,但较高的降解速率是制约其广泛应用的关键问题。微弧氧化技术可有效提高镁合金耐蚀性能,对促进镁合金的临床应用具有积极的意义。近年来,微弧氧化技术得到了长足的发展,但还存在一些问题尚待解决,在现在的研究成果上,微弧氧化镁合金的研究可考虑以下几个方面:

1) 现阶段所使用 HBSS、SBF、NaCl 等腐蚀介质无法有效模拟富含细胞、蛋白质和酶等的复杂人体体液环境。因此,需在更接近体液的模拟液中对微弧氧化镁合金的腐蚀速率以及其在降解过程中的微观组织和力学性能变化进行深入的系统性分析。

2) 稀土元素具有优异的改性能,将稀土元素应用于微弧氧化工艺中不仅可以增加氧化膜的厚度,还可以起到改善镁合金表面耐蚀性能及生物相容性的作用。所以研究稀土元素在微弧氧化工艺中的应用对于调控镁合金降解速率具有积极的意义。

3) 膜层的厚度、表面粗糙度、物相特征及耐蚀性能等指标主要受工艺参数的影响,选择合适的工艺参数可以获得高性能的 MAO 膜层。但是,实验中难以获得精确的工艺参数对膜层性能影响的变化规律,因此,可借助人工智能技术优化 MAO 过程中的工艺参数。

4) 单一的微弧氧化技术难以获得均匀致密的表面氧化膜,复合表面处理技术是未来的主要发展趋势。

但是新型复合加工技术的氧化膜形成机理及复合涂层降解机制尚无系统性的研究,因此还需大量的实验去进一步补充和验证。

参考文献 References

- [1] Jin L, Chen C X, Jia G Z *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2020, 106: 428
- [2] Vishnu J, Manivasagam G. *Medical Devices & Sensors*[J], 2020, 3(6): 10 116
- [3] Li J L, Qin L, Yang K *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 36: 190
- [4] Yang Y W, He C X, E D Y *et al.* *Materials & Design*[J], 2020, 188(5): 108 259
- [5] Bairagi D, Mandal S. *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2022, 10(3): 627
- [6] Liu D X, Yang D L, Li X L *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2019, 8(1): 1538
- [7] Zhang Y, Li J X, Li J Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 728: 37
- [8] Zhang Y, Li J X, Li J Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 730: 458
- [9] Zhang Y, Li J Y, Liaw P K *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 769: 552
- [10] Cai C H, Song R B, Wen E D *et al.* *Materials & Design*[J], 2019, 182: 108 038
- [11] Li J X, Zhang Y, Li J Y *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34(2): 299

- [12] Xu Y Z, Li J Y, Qi M F *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2020, 55(3): 1231
- [13] Zhang Y, Li J Y, Liu Y *et al.* *Materials Characterization*[J], 2020, 165: 110 368
- [14] Liu Y, Zhang Y, Zheng R N *et al.* *Materials Characterization*[J], 2021, 174: 111 034
- [15] Cai C H, Alves M M, Song R B *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 66: 128
- [16] Ali M, Hussein M A, Al-Aqeeli N. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 792: 1162
- [17] Peng F, Zhang D D, Liu X Y *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 9(5): 1471
- [18] Ishihara S, Masuda K, Namito T *et al.* *International Journal of Fatigue*[J], 2014, 66: 252
- [19] Geng Z B, Li X H, Zhang Y F *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 412: 127 042
- [20] Wei X, Li Z C, Liu P D *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 824: 153 832
- [21] Dong Q S, Jia Y Q, Ba Z X *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 873: 159 739
- [22] Prakash C, Singh S, Pabla B S *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 346: 9
- [23] Liu P, Pan X, Yang W H *et al.* *Materials Letters*[J], 2012, 70: 16
- [24] Shi W, Zhao D P, Shang P *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(8): 2371
- [25] Wang Z, Wang X Y, Pei J *et al.* *Biomaterials*[J], 2020, 247: 119 962
- [26] Hiromoto S, Nozoe E, Hanada K *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2021, 122: 11942
- [27] Zhou H L, Li J Y, Li J *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 401: 126 248
- [28] Jayaraj J, Rajesh K R, Raj S A *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 784: 1162
- [29] Wu Y F, Wang Y M, Tian S W *et al.* *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*[J], 2020, 190: 110 901
- [30] Fattah-alhosseini A, Molaei M, Nouri M *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2022, 10(1): 81
- [31] Zhang D D, Peng F, Qiu J J *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 192: 109 840
- [32] Asl V Z, Chini S F, Zhao J M *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 426: 127 764
- [33] Joni M S, Fattah-alhosseini A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 661: 237
- [34] Xia Q X, Li X, Yao Z P *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 409: 126 874
- [35] Askarnia R, Fardi S R, Sobhani M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 892: 162 106
- [36] Chen Y, Dou J H, Pang Z F *et al.* *Surface Engineering*[J], 2021, 37(7): 926
- [37] Xue K, Liang L X, Cheng S C *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2021, 158: 106 357
- [38] Dou J H, Gu G C, Chen C Z. *Materials Letters*[J], 2017, 196: 42
- [39] Chen J X, Zhang Y, Ibrahim M *et al.* *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*[J], 2019, 179: 77
- [40] Lin J Z, Chen W D, Tang Q Q *et al.* *Surfaces and Interfaces*[J], 2021, 22: 100 805
- [41] Chen W W, Wang Z X, Sun L *et al.* *Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2015, 3(3): 253
- [42] Narayanan T S N S, Lee M H. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2016, 464: 36
- [43] Wang S Y, Xia Y P, Liu L *et al.* *Ceramics International*[J], 2014, 40(1): 93
- [44] Ly X N, Yang S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 358: 331
- [45] Sedelnikova M B, Komarova E G, Sharkeev Y P *et al.* *Metals*[J], 2018, 8(4): 238
- [46] Ezhilselvi V, Nithin J, Balaraju J N *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 288: 221
- [47] Anawati A, Hidayati E, Labibah H. *Materials Science and Engineering B*[J], 2021, 272: 115 354
- [48] Tang H, Han Y, Wu T *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2017, 400: 391
- [49] Dou J H, Yu H J, Chen C Z *et al.* *Materials Letters*[J], 2016, 164: 575
- [50] Hariprasad S, Gowtham S, Arun S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 722: 698
- [51] Chen L L, Gu Y H, Liu L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 635: 278
- [52] Ma A B, Lu F M, Zhou Q *et al.* *Metals*[J], 2016, 6(12): 308
- [53] Yan X D, Zhao M C, Yang Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2019, 156: 125
- [54] Zhu J Y, Jia H J, Liao K J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 889: 161 460
- [55] Zheng Z R, Zhao M C, Tan L L *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 386: 125 456
- [56] Luo D, Liu Y, Yin X M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 731: 731
- [57] Liu S Q, Qi Y M, Peng Z J *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 406: 126 655

- [58] Mao L, Zhou H, Chen L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 720: 245
- [59] Tang H Y, Wang F, Li D *et al.* *Materials Letters*[J], 2020, 264: 127 285
- [60] Lin Y L, Liu J N, Bian D *et al.* *Materials Letters*[J], 2020, 262: 127 130
- [61] Gao M, Na D, Ni X Q *et al.* *Bioactive Materials*[J], 2021, 6(1): 55
- [62] Wang H J, Kumazawa T, Zhang Y *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2021, 26: 101 727
- [63] Yu X, Li D Y, Liu Y C *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2020, 115: 111 093
- [64] Gui Z Z, Kang Z X, Li Y Y. *Materials Science and Engineering C*[J], 2019, 96: 831
- [65] Yu C, Cui L Y, Zhou Y F *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 344: 1
- [66] Dou J H, Yu H J, Chen C Z *et al.* *Materials Letters*[J], 2020, 271: 127 729
- [67] Cui L Y, Liu H P, Zhang W L *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(11): 1263
- [68] Dou J H, Yu H J, Chen C Z. *Materials Letters*[J], 2019, 255: 126 578
- [69] Li C Y, Gao L, Fan X L *et al.* *Bioactive Materials*[J], 2020, 5(2): 364
- [70] Gnedenkov A S, Lamaka S V, Sinebryukhov S L *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 182: 109 254
- [71] Bordbar-Khiabani A, Yarmand B, Sharifi-Asl S *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 239: 122 003
- [72] Wang Z X, Xu L, Zhang J W *et al.* *Frontiers in Materials*[J], 2020, 10: 190
- [73] Zhang D D, Zhou J L, Peng F *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 105: 57
- [74] Wang J, Peng F, Wu X L *et al.* *Science China Materials*[J], 2021, 64: 460
- [75] Ghafarzadeh M, Kharaziha M, Atapour M. *Progress in Organic Coatings*[J], 2021, 161: 106 495
- [76] Dou J H, Wang J, Lu Y P *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2021, 152: 106 112
- [77] Razavi M, Fathi M, Savabi O *et al.* *Materials*[J], 2020, 13(6): 1315
- [78] Chen Y, Wang J, Dou J H *et al.* *Materials Letters*[J], 2020, 281: 128 640

Research Progress on Preparation and Degradation Behavior of Micro-arc Oxidation Coatings on Medical Magnesium Alloys

Zhang Yuan^{1,2}, Zheng Ruining¹, Liu Yun¹, Tian Yaqiang¹, Zheng Xiaoping¹, Wang Yanli², Chen Liansheng¹

(1. Key Laboratory of the Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

(2. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Recently, magnesium alloy as a “degradable medical metal material” is more and more favored by researchers. However, the rapid corrosion degradation of magnesium alloys leads to significant mechanical attenuation and weakened suitability of the materials for bone healing, which is a bottleneck limiting its clinical application at present. As an effective measure to slow down the degradation rate of magnesium alloys, micro-arc oxidation has the advantages of simple process, high film forming efficiency and good overall performance index of the film, and realizes the dual functions of regulating the degradation rate and improving biocompatibility. In this study, based on the formation mechanism and degradation mechanism of micro-arc oxidation coatings, the research progress of micro-arc oxidation (MAO) coatings on biomedical magnesium alloys was reviewed. The formation/rupture mechanism of micro-arc oxidation coating magnesium alloy was described in detail. The essential relationships between micro-arc oxidation process parameters and biocompatibility and coating degradation performance were systematically summarized. The growth mechanism of the self-sealing porous oxide film, the deposition process of the porous material and the reason of its retention in the micro-pores were revealed. The phase characteristics of composite surface treatment film and its degradation behavior in bionic solution environment were summarized. Finally, the future development direction of micro-arc oxidation coating for medical magnesium alloy was prospected.

Key words: biodegradable Mg alloys; MAO; film characteristics; corrosion rate; biocompatibility

Corresponding author: Chen Liansheng, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, P. R. China, Tel: 0086-315-8805223, E-mail: kyckfk@ncst.edu.cn