

氟处理的镁合金表面电沉积 Ca-P 涂层的研究

张春艳^{1,2}, 蔡春瑞¹, 柳歆鹏¹, 王佳¹

(1. 重庆理工大学, 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, 以氟处理的 AZ31 镁合金为基体, 通过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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。通过 SEM、EDS、XRD 和 FTIR 分析了涂层的形貌、化学成分和相组成。结果表明: 经 HF 酸处理后, 镁合金表面形成具有微孔的氟转化层, 氟转化层在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液浸泡后形成具有微纳米孔隙的 CaF_2 层; 相比于未经 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理的氟转化膜表面, 具有微纳米孔隙的富钙层更有利于诱导含磷基团和钙离子的形核, 电化学沉积所得的 Ca-P 涂层更致密均匀, 晶体结晶更完整; 电化学沉积后的涂层由长约 70 μm 、宽约 30 μm 的片状透钙磷石 (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 晶体组成, 碱热处理后涂层表面形成大量绒毛状物质, DCPD 转变为 HA, HA 涂层也是由呈花簇状生长的片状晶体构成。

关键词: 氟处理; 镁合金; 电沉积; HA 涂层; 生物材料

中图分类号: TG146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)08-2116-07

镁及镁合金具有与人骨相近的密度和弹性模量, 同时具有优良的生物相容性和可降解性能, 作为新型可降解骨植入材料已受到国内外学者广泛的关注^[1-3]。然而镁合金在生理环境下降解速率很快, 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^[4], 过高的镁离子浓度还可能使局部组织产生炎症^[5], 还会导致溶骨现象^[6], 从而限制了镁合金的临床应用。

氟处理可降低镁合金在生物体中的腐蚀速率^[7], 延缓合金元素的释放^[8]。镁合金表面的氟处理无细胞毒性, 更加适合成骨细胞的长期存活, 具有促进成骨的作用^[9,10]。但是氟转化膜不具备生物活性和类似磷灰石一样的骨诱导能力。钙磷盐类涂层具有良好的生物相容性和骨诱导作用, 作为涂层被广泛用于骨植入材料中。研究表明, 磷酸钙涂层可稳定和降低镁合金的腐蚀速率^[11-13]。然而, 磷酸钙类涂层致密度差, 不足以对镁合金提供有效的防护, 在仿生溶液中一周左右即发生明显的溶解和脱落^[13-15], 因此, 单一的磷酸钙涂层不能满足镁合金作为骨植入器件的使用要求。

本实验以镁合金为基体, 通过 HF 处理在其表面得到氟转化膜, 通过电沉积在氟转化膜表面制备 Ca-P 涂层, 以期在镁合金表面得到具有良好耐腐蚀性和生物相容性的复合涂层。

1 实验

收稿日期: 2015-08-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51201192)

作者简介: 张春艳, 女, 1974 年生, 博士, 副教授, 重庆理工大学, 重庆 400054, E-mail: zhangchunyan@cqut.edu.cn

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, 用蒸馏水和酒精清洗干净, 晾干。将镁合金试样悬挂在浓度为 40% HF 酸溶液中 7d 以制备氟转化层。

将氟处理后的试样悬在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中预浸泡 24 h 后取出, 用去离子水冲洗并吹干。

分别以未经过和经过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 下沉积 2 h。电解液为 0.042 mol/L 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.025 mol/L 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、0.015 mol/L 的 NaNO_3 和质量分数为 6% 的 H_2O_2 的混合水溶液。用稀 NaOH 溶液调节 pH 值为 5.0。

将电沉积后的试样放在 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中在 60 °C 下处理 2 h 后取出, 用去离子水冲洗并吹干。

用 JSM-6460LV 扫描电镜观察表面处理过程中及沉积后试样表面微观形貌; 用电子能谱仪分析试样表面的化学成分; 用 D/MAX-1200X 衍射仪分析涂层物相组成。采用 NicoletIs10 傅立叶红外光谱仪分析碱热处理前后钙磷涂层的基团。

2 结果及分析

2.1 涂层形貌及成分结果及分析

2.1.1 氟转化膜形貌及成分

图 1 为镁合金经 HF 酸处理后的形貌。由图 1a 表面形貌可见，氟处理后镁合金表面生成的氟转化膜分布着不规则的孔隙和裂纹；图 1b 断面形貌及成分分析可见，氟转化膜厚 3~4 μm。氟元素在孔隙处 (Spectrum1) 的含量与氟转化膜处 (Spectrum2) 的含量相差不大，说明孔隙处亦被氟转化膜所填充，基体没有暴露在表面，这与文献^[8]的研究结果是一致的。前期研究结果表明氟转化膜由 MgF₂ 和 MgO 组成，其表面的孔隙是在 HF 酸浸泡时产生的氢气溢出所形成的^[16]。在扫描电镜观察过程中发现膜表面的裂纹会逐渐扩展和深入，因此分析认为氟转化膜在抽真空过程中脱水而导致龟裂。

2.1.2 氢氧化钙预处理后涂层的形貌及成分

氟处理后的试样在饱和 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 (图 2a)，在高倍下观察发现絮状物底部、氟转化膜表面均匀覆盖着一层长约 2 μm 的纳米针状物 (图 2b)。由图 3a 断面形貌可见，针状沉积以薄片状方式垂直氟转化膜表面生长，高约 2 μm。由表 1 不同区域的成分和图 3b~3e 涂层断面成分分布可知，F 和 Ca 元素主要集中在表面，且针状物 (图 2b Spectrum1) 含有较高的 F 和 Ca，而白色沉淀处 (图 2b Spectrum3) 则含有更多的 O 以及较高的 Ca，且 F 的含量明显减少。这表明针片状沉积

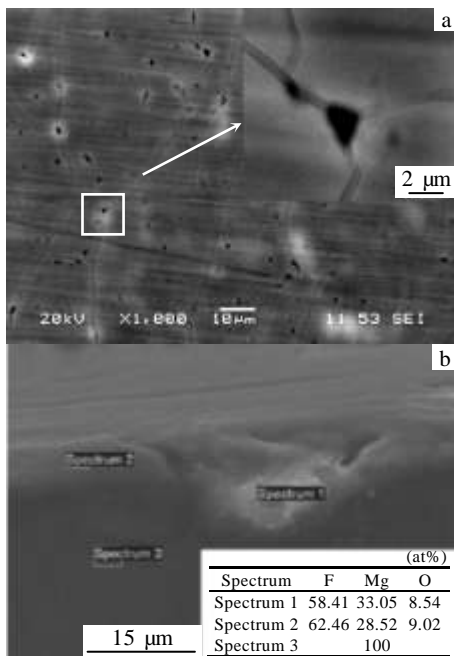


图 1 镁合金表面氟转化膜的 SEM 形貌

Fig.1 SEM micrographs of the fluorine conversion film on

magnesium alloy: (a) surface and (b) cross section

可能是 Ca(OH)₂ 和 MgF₂ 反应生成的氟和钙的化合物，絮状物可能是 Ca(OH)₂ 沉积。

2.1.3 电化学沉积

从图 4 看出，未经饱和 Ca(OH)₂ 处理直接电沉积后的试样表面有片状结晶生成，但结晶体分布稀疏且不均匀，可清晰看到氟转化膜及其表面的裂纹。表 2 可见，片状沉积 (图 4 Spectrum2) 主要由 Ca、P 和 O 元素组成，为磷酸钙结晶体，氟转化膜 (图 4 Spectrum1) 表面 Ca 和 P 含量极少，应为电解液中 Ca、P 元素的吸附，且尚未形成磷酸钙的晶核。

图 5 为 Ca(OH)₂ 溶液预处理后电沉积所得的涂层形貌。试样表面覆盖着一层均匀的白色涂层。扫描电镜下观察涂层由薄片状晶体组成，结晶体相互交织，长约 100 μm，宽约 30 μm (如图 5a 所示)，片状晶体厚约 2 μm，表 3 为电化学沉积及电化学沉积再经碱热处理后的试样表面涂层不同区域的成分分析。由表 3 可见，经电化学沉积后表面生成的片状晶体为由 Ca、

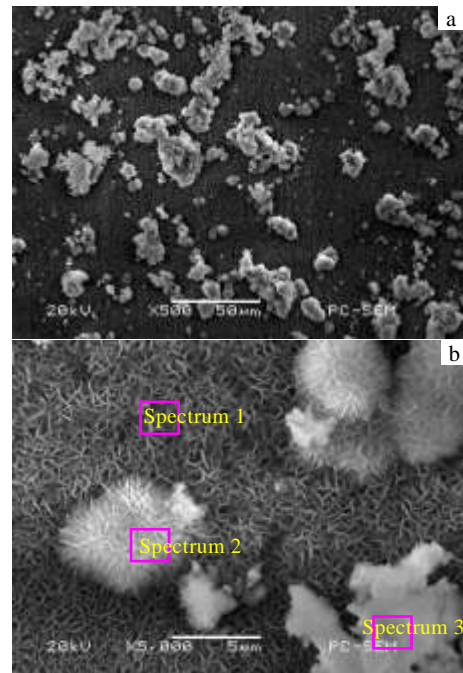


图 2 Ca(OH)₂ 溶液浸泡后试样的表面形貌

Fig.2 Surface micrograph of the sample after Ca(OH)₂ immersion

表 1 图 2b 所示区域成分分析

Table 1 Chemical composition of the marked areas in Fig.2b (at%)

Spectrum	F	Mg	Ca	O
Spectrum 1	49.05	10.57	13.74	26.64

Spectrum 2	48.75	3.66	14.21	33.39
Spectrum 3	16.25	1.21	16.81	65.73

P 和 O 元素组成的磷酸钙盐, Ca/P 比为 0.8 (图 5b Spectrum2); 相对于电化学沉积前, 针状基底层 (图 5b Spectrum1) 检测到 4.18 at% 的 P, 表明基底表面也沉积了少量的磷酸钙, 成分分析中还检测到较高 Mg 和 F 元素, 表明此磷酸钙沉积层较薄, 不足以遮盖基底层。碱热处理后, 所选的 3 个区域的 Ca 含量

cross-section (b~e) of the sample after Ca(OH)₂ immersion

均明显高于碱热处理前, 其中基底层 (图 6b Spectrum1) Mg 含量明显减少, 说明基底表面磷酸钙沉积层变厚。片状晶体 (图 6b Spectrum3) 的 Ca/P 比为 1.67, 远高于碱热处理前, 且接近于 HA 的 Ca/P 比。图 5b 涂层表面绒毛状物质的出现以及成分的变化表明在碱热处理过程中, 磷酸钙盐发生了化学转变。

由图 7a 电化学沉积后涂层断面形貌可见, 片状晶体以一定角度从基底层向表面生长, 从图 7b~7f 涂层断面成分中 Ca、P 和 F 元素分布可知, P 元素主要集中在表面 5~24 μm 的区域, F 元素集中在中间 27~40 μm 的区域, O 元素一部分集中在 P 元素集中区, 一部分与 F 元素集中区相交, 而 Ca 元素则分布在整个涂层区域, 且在距表面 24~27 μm 的区域仍有较高的 Ca 含量。成分分布结果表明, 含有 Ca、P 和 O 的磷

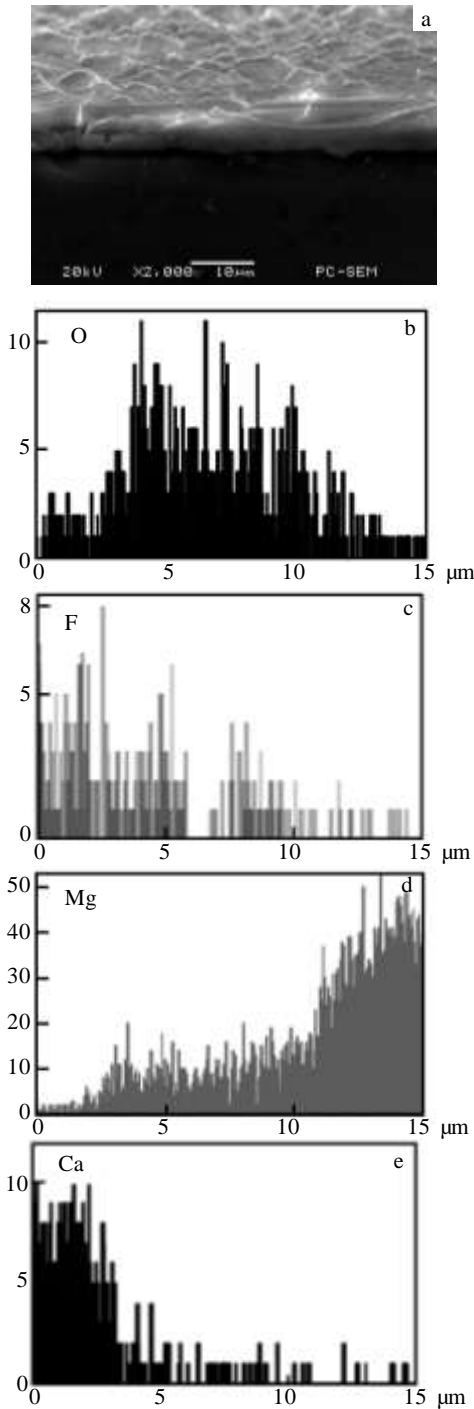


图 3 Ca(OH)₂ 溶液浸泡后试样的断面形貌及断面成分分布图
Fig.3 SEM micrograph (a) and chemical composition of

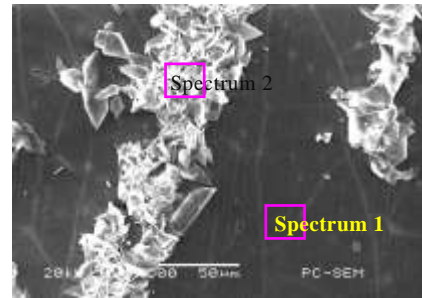


图 4 在氟处理后的镁合金表面电沉积的涂层
Fig.4 SEM micrograph of the coating on HF-treated magnesium alloy after electro-deposition

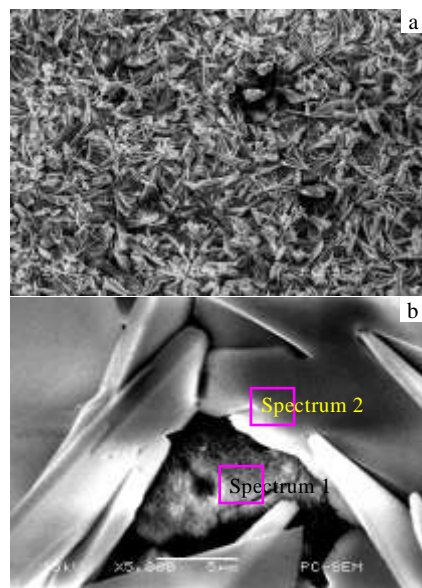


图 5 Ca(OH)₂ 溶液预处理后电沉积的涂层形貌

Fig.5 SEM micrographs of the electro-deposited coating on the surface of Ca(OH)₂ immersed sample

酸钙结晶体集中在表面，厚约 25 μm，之后存在一很薄的富钙区域，而富钙层之下，镁合金基体表面则为含有 F、O 和 Mg 的氟转化层。这说明在电化学沉积过程中，氟转化层和预处理富钙层没有明显的溶解和消失。

2.2 XRD 结果及分析

图 8a 是未经 Ca(OH)₂ 处理直接电沉积涂层的 XRD 谱图，由于电沉积的涂层稀疏不均，未将基层完全覆盖（图 4），因此除基体 Mg 的衍射峰外，在 2θ=28°、40°以及 53°左右为 MgF₂ 的衍射峰，但衍射峰强度很弱，且有宽化现象，表明氟转化膜结晶度不

Spectrum 2	66.60	11.90	21.50
Spectrum 3	60.05	15.60	24.35

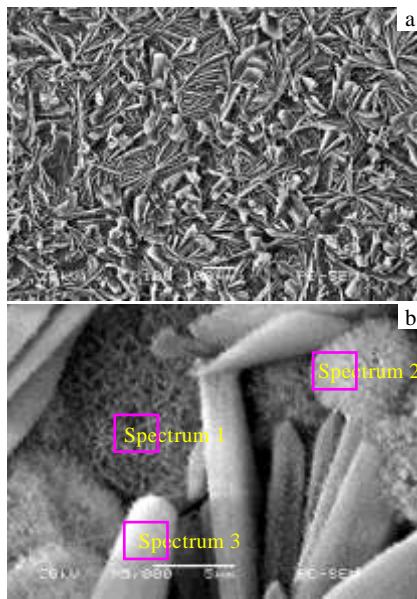


图 6 电沉积后经碱热处理后的涂层形貌

Fig.6 SEM micrographs of electro-deposited coating after alkali-heat treatment

表 2 图 4 所示区域成分分析

Table 2 Chemical composition of the marked areas in Fig.4 (at %)

Spectrum	F	Mg	O	P	Ca
Spectrum 1	65.96	25.95	7.38	0.61	0.10
Spectrum 2		9.97	74.47	8.33	7.23

表 3 图 5b 和图 6b 所示区域成分分析

Table 3 Composition of the marked areas in Fig.5b and Fig.6b (at%)

	Spectrum	O	P	Ca	F	Mg
Fig.5b	Spectrum 1	31.047	4.18	13.50	38.40	13.90
	Spectrum 2	85.24	8.21	6.54		
Fig.6b	Spectrum 1	37.07	4.34	21.43	36.36	0.81

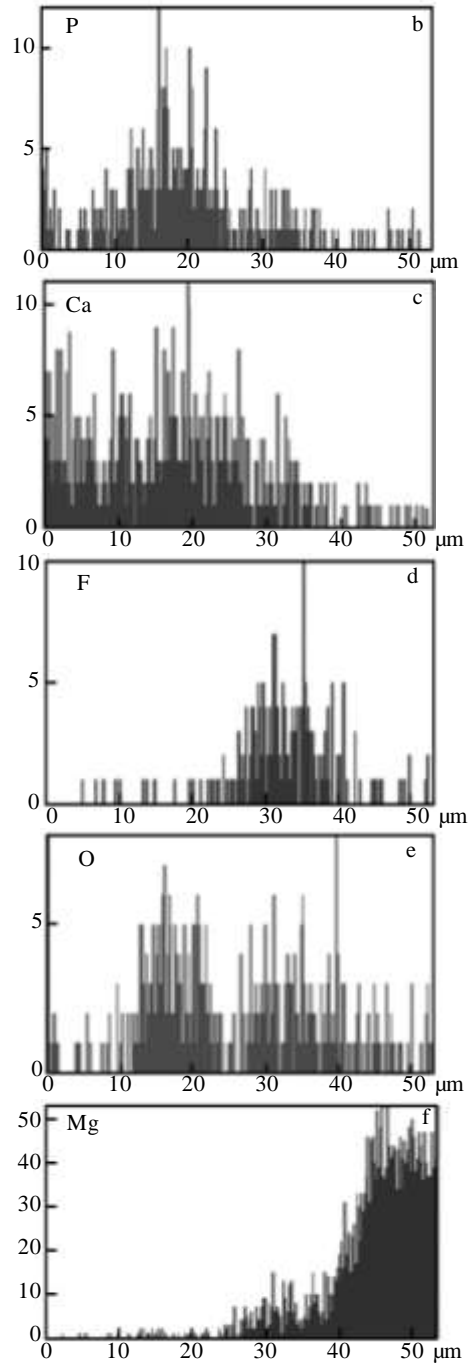
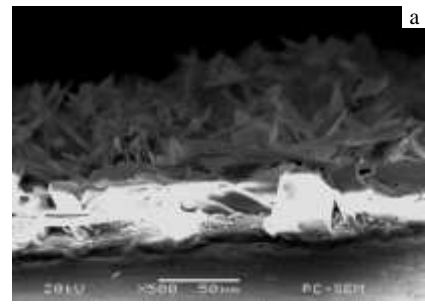


图 7 电化学沉积后试样的断面形貌及断面成分分布图

Fig.7 SEM micrograph (a) and chemical composition of cross-

section (b~f) of the sample after electro-deposition

高。此外，在 $2\theta = 11.7^\circ, 20.9^\circ$ 等处出现了明显的透钙磷石 (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 衍射峰，峰形狭窄，尖锐对称，表明晶体的结晶程度较好。图 8b 是经 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理后电沉积的涂层 XRD 谱图，比较可知，涂层表面且未检测到 MgF_2 ，但在 $2\theta = 29^\circ$ 左右检测到宽化的 CaF_2 的衍射峰，表明氢氧化钙处理后氟转化膜表面生成了很薄的 CaF_2 层。与未经 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液浸泡的 DCPD 衍射峰相比，经过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理后再电沉积的涂层的 DCPD 衍射峰更多，强度更高。图 8c 为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液浸泡后电沉积的涂层，再经碱热处理后的 XRD 谱图，碱热处理后透钙磷石的衍射峰减少，未见到 CaF_2 的衍射峰，且在 $2\theta = 11.8^\circ, 25.9^\circ$ 以及 28.1° 左右可以观察到明显的羟基磷灰石衍射峰。

2.3 FT-IR 结果及分析

图 9 是电化学沉积后磷酸钙涂层碱热处理前后的表面基团分析。图 9a 中： $527, 874, 1137 \text{ cm}^{-1}$ 是

alkali-heat treatment

HPO_4^{2-} 的吸收峰； $557, 987, 1061 \text{ cm}^{-1}$ 是 PO_4^{3-} 的吸收峰； $1216, 3570 \text{ cm}^{-1}$ 是 OH 的特征吸收谱线； $1649, 3166, 3288, 3489 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是结合水的伸缩振动频率。图 9b 中： 870 cm^{-1} 是 HPO_4^{2-} 的吸收峰； $565, 604, 1039 \text{ cm}^{-1}$ 为 HA 中 PO_4^{3-} 的振动频带； $1422, 1470 \text{ cm}^{-1}$ 是羟基磷灰石(HA)的特征吸收谱线； $1637, 3444 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰属结合水的伸缩振动频率。

对比分析结果可知，经过碱处理后，涂层中的 HPO_4^{2-} 和结合水的吸收峰数量减少，强度渐弱。而 PO_4^{3-} 的吸收峰强度增大。结合 XRD 分析结果可知，碱热处理后透钙磷石 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 减少，并形成磷灰石相 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 。

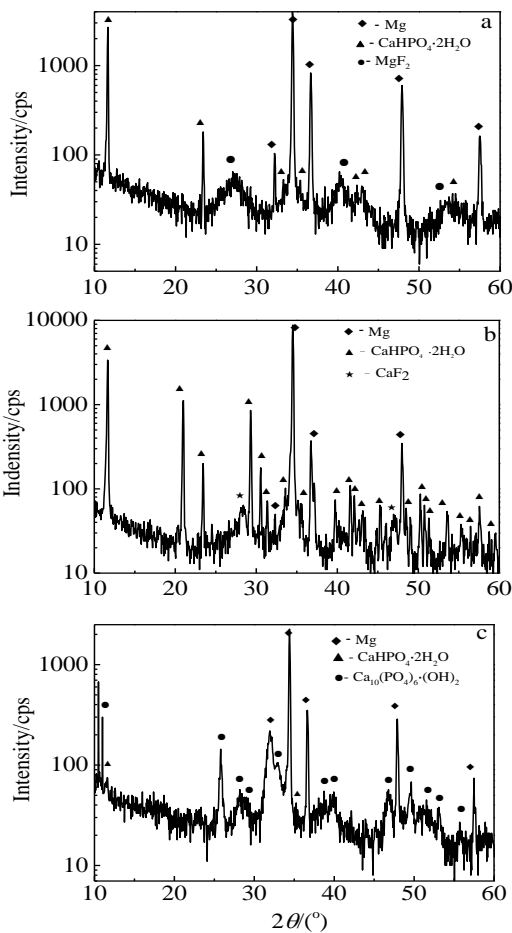


图 8 电沉积后涂层的 XRD 谱图

Fig.8 XRD patterns of the electro-deposited coatings: (a) unpre-soaking, (b) pre-soaking in $\text{Ca}(\text{OH})_2$, and (c) after

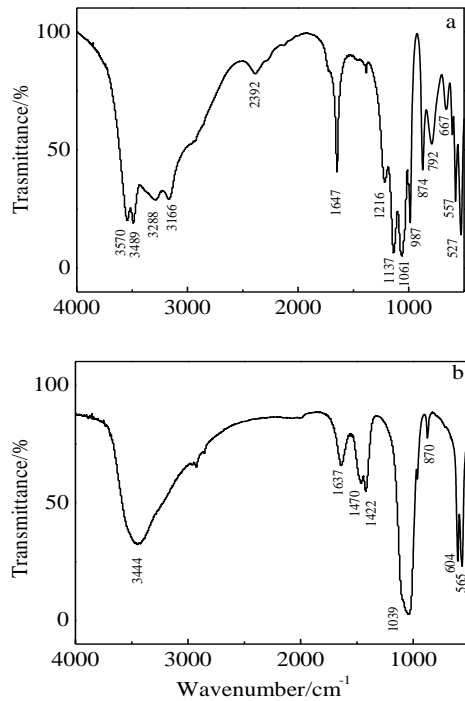


图 9 磷酸钙涂层的 FTIR 图谱

Fig.9 FT-IR spectra of the Ca-P coatings before (a) and after (b) the alkali-heat treatment

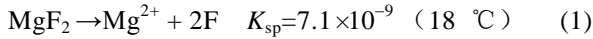
3 讨论

3.1 氢氧化钙溶液预处理对电化学沉积的影响

具有生物活性的 Ca 和 P 的基团要形核长大，形成钙磷盐沉淀，合金必须是带电表面，并且还需要一个至少纳米级的生长空间。

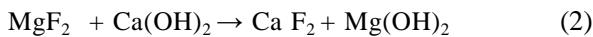
氟化镁难溶于水，但是易溶于硝酸。氟转化膜的形成分析见文献^[14]。由于电解质溶液呈弱酸性且存在较多的 NO_3^- 离子，因此电沉积初期，氟化镁层表面会有少量

溶解:



在电场作用下, Mg^{2+} 会吸附在阴极镁合金表面, 使其带正电荷。试样附近溶液中的 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 离子则通过静电作用被吸附在 Mg^{2+} 周围, 剩余的负电荷会进一步吸附溶液中的 Ca^{2+} 。本实验中氟转化膜表面的 P 含量明显高于 Ca (如图 4 Spectrum2 所示), 表明了含 P 的负离子基团优先吸附在氟转化膜表面。在氟转化膜表面直接电沉积, 表面没有形成均匀的涂层, 片状 DCPD 晶体局部集中生长, 如图 4 所示。实际上, 氟转化膜表面氢气释放形成的微孔以及合金表面划痕使氟转化膜表面形成的凹痕, 这些位置吸附的 Mg^{2+} 不易扩散, 易带正电荷, 为带负电荷的含磷基团提供了形核点, 进而诱导了 DCPD 涂层的不均匀形核和结晶。

氟转化膜在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中浸泡过程后, 如图 3 所示的断面形貌及成分分析, 以及图 8a 中的 XRD 图谱均显示, 氟转化膜表面生成了 CaF_2 , 由于 CaF_2 的 $K_{\text{sp}} = 3.4 \times 10^{-11}$ (18°C), 小于 MgF_2 的 K_{sp} , 因此在浸泡过程中发生如下反应:

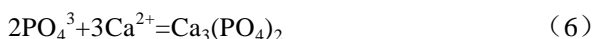
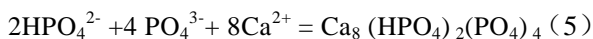
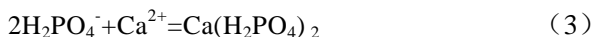


在氟转化膜表面形成图 2b 所示的微纳米孔隙富钙表面, 为磷酸钙盐的结晶形成了均匀的形核点。因此, 经 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液预处理后沉积所得的钙磷涂层相对于未处理的试样表面的涂层更加均匀致密。

这表明, 在基体上制造一个带有电荷的微孔疏松表面, 有利于诱导含磷基团和钙离子形核和长大, 进而促使在合金表面形成磷酸钙涂层。

3.2 碱热处理对涂层的影响

合金表面钙磷层的沉积过程, 可能发生以下几个反应:



羟基磷灰石的化学沉积过程主要决定于液相 pH 值和溶液中钙磷离子的过饱和度。本实验所用溶液对几种钙磷盐都是过饱和的, pH 值小于 5, 呈弱酸性, HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 更容易存在, 溶液中 PO_4^{3-} 的浓度是非常低的, 有利于生成 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 而不利于生成磷酸八钙, 特别是羟基磷灰石^[13]。研究表明^[17], 溶液 pH 值小于 5 时, 涂层主要由 DCPD ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 组成。DCPD 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^[18]。

pH > 5 时, HA ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$) 是稳定相。因

此, 将涂层进行碱热处理后, 涂层中片状晶体的 Ca/P 比由 0.8 增加到 1.67 (HA 的 Ca/P 为 1.67), XRD 图谱中出现明显的 HA 衍射峰, 红外光谱中 HPO_4^{2-} 和结合水的吸收峰渐弱, PO_4^{3-} 的吸收峰增强, 且涂层表面 (图 6b) 形成大量绒毛状物质。这说明在 NaOH 溶液中, DCPD 晶体发生了物理化学变化, 形成 HA。

4 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液浸泡后, 生成以针片状晶体组成的 CaF_2 层, 针片状晶体垂直氟转化膜表面生长, 形成了具有微纳米孔隙的表面。

2) 相比于未经 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 处理的氟转化膜表面, 具有微纳米孔隙的富钙层表面, 沉积得到的 Ca-P 涂层更致密均匀, 晶体结晶更完整。

3) 电化学沉积后得到的涂层为透钙磷石 (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 碱热处理后涂层表面形成大量绒毛状物质, DCPD 晶体转变为羟基磷灰石 (HA), HA 涂层由长约 70 μm 、宽约 30 μm , 呈花簇状生长的片状晶体组成。

参考文献 References

- [1] Renato A A, Mara C L. *Acta Biomaterialia* [J], 2012, 8(3): 937
- [2] Gu X, Zheng Y F, Cheng Y *et al. Biomaterials*[J], 2009, 30(4): 484
- [3] Xin Y, Hu T, Chu P K. *Acta Biomaterialia* [J], 2011, 7(4): 1452
- [4] Witte F, Hort N, Vogt C *et al. Current Opinion in Solid State and Materials Science* [J], 2008, 12(5): 63
- [5] Witte F, Fisher J, Nellesen J *et al. Biomaterials*[J], 2006, 27(7): 1013
- [6] Hong Yansong(洪岩松), Yang Ke(杨 柯), Zhang Guangdao(张广道) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2008, 44(9): 1035
- [7] Li Qi(李 琦), Liu Xinjie(刘新杰), Yan Tingting(颜廷亭) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1859
- [8] Yan T T, Tan L L, Xiong D S *et al. Materials Science and Engineering C* [J], 2010, 30 (5): 740
- [9] Witte F, Fisher J, Vogt C *et al. Acta Biomaterial* [J], 2010, 6 (5): 1792
- [10] Jiang Haiying(姜海英), Yang Zhengbin(闫征斌), Zhang Zhao(张 照) *et al. Chinese Journal of Tissue Engineering Research*(中国组织工程研究)[J], 2012, 16(16): 2922
- [11] Xu L P, Zhang E L, Yang K. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [J], 2012, 22(8): 2014
- [12] Cui W, Beniash E, Gawalt E *et al. Acta Biomaterialia* [J],

- 2013, 9(6): 8650
- [13] Zhang C Y, Zeng R C, Liu C L *et al.* *Surface Coating and Technology* [J], 2010, 204 (8): 3636
- [14] Zhang J, Dai C S, Wei J *et al.* *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [J], 2013, 111(11): 179
- [15] Wang Y, Wei M, Gao J C. *Materials Science and Engineering C* [J], 2009, 29(4): 1311
- [16] Zhang Chunyan(张春艳), Liu Xinpeng(柳歆鹏), Huang Jiaqi(黄佳祈) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 2015, 25(2): 401
- [17] Song Y, Zhang S X, Li J N. *Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6(5): 1736
- [18] Štulajterová R, Medvecký L. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2008, 316(1-3): 104
- [16] Zhang Chunyan(张春艳), Liu Xinpeng(柳歆鹏), Huang Jiaqi(黄佳祈) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous*

Calcium Phosphate Coatings Prepared by Electrochemical Deposition on Fluoride-treated Magnesium Alloy

Zhang Chunyan^{1,2}, Cai Chunrui¹, Liu Xinpeng¹, Wang Jia¹

(1. 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: To improve the corrosion resistance and biocompatibility of magnesium alloys, Ca-P coatings were fabricated on the fluoride-treated AZ31 magnesium alloy by electrochemical deposition. Before the electrochemical deposition, the fluoride-treated AZ31 alloy was immersed in Ca(OH)₂ solution to modify the surface of the fluoride conversion film. The morphology of the coating was investigated by SEM, the composition by EDS and the structure by XRD as well as FTIR. The results show that an MgF₂ conversion film with micro-pores is formed on AZ31 alloy through the fluoride treatment. After soaking in Ca(OH)₂, a CaF₂ film with micro/nano pores is formed on the fluoride-treated surface, which is advantageous to the nucleation of calcium phosphate. The Ca-P coating deposited on Ca(OH)₂-immersed sample is more uniform and compact than the untreated one. The coating is composed of flake-like crystals of brushite (DCPD, CaHPO₄·2H₂O) with about 70 μm in length and 30 μm in width and converted to hydroxyapatite (HA) coating which is covered by villous deposition after alkaline-heat treatment.

Key words: fluoride-treatment; magnesium alloy; electro-chemical deposition; HA coating; biomaterials

Corresponding author: Zhang Chunyan, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science & Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, P. R. China, E-mail: zhangchunyan@cqut.edu.cn