

# GZ91K 镁合金含石墨微弧氧化膜层的耐蚀性能

朱鼎<sup>1,2</sup>, 章晓波<sup>1,2</sup>

(1.南京工程学院 材料科学与工程学院, 南京 211167;

2.江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室, 南京 211167)

**摘要:** **目的** 通过在电解液中添加石墨, 提高 Mg-9Gd-1Zn-0.4Zr (GZ91K) 镁合金微弧氧化膜层的耐蚀性能。**方法** 通过微弧氧化法, 在 GZ91K 镁合金表面制备含和不含石墨的微弧氧化膜层。利用扫描电镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD)、电化学工作站、浸泡实验等手段, 研究膜层的形貌、成分、物相和耐蚀性能。**结果** 含石墨膜层较不含石墨膜层更加致密, 孔洞更加细小。含石墨膜层主要由 Mg、O、C、Si、P、Gd 等成分组成, 相比不含石墨膜层, 除了 C 以外, 成分变化不大。含和不含石墨膜层的物相均主要由 MgO 和 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 等组成。随着电解液中石墨浓度的增加, 膜层的耐蚀性能相应提高。添加 5 g/L 石墨制备的试样具有最佳的耐蚀性能, 腐蚀电流密度仅为  $9.8 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>, 相比未添加石墨试样的耐蚀性能提高了 500 倍。模拟体液浸泡实验显示, 含石墨量越高的试样具有越低的析氢量, 添加 5 g/L 石墨制备的试样析氢量最低。**结论** 在 0~5 g/L 添加量范围内, 石墨浓度越高, 石墨颗粒越容易堵塞和切断膜层中的部分孔洞, 并阻碍腐蚀性液体与基体接触, 从而显著提高镁合金的耐蚀性能。

**关键词:** 镁合金; 石墨; 微弧氧化; 耐蚀性能; 表面处理

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)07-0053-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.007

## Corrosion Resistance of Graphite-containing Micro-arc Oxidation Coating on GZ91K Magnesium Alloy

ZHU Ding<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiao-bo<sup>1,2</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China;

2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Application Technology, Nanjing 211167, China)

**ABSTRACT:** The corrosion resistance of the Mg-9Gd-1Zn-0.4Zr (GZ91K) magnesium alloy micro-arc oxidation (MAO) coatings was improved by adding graphite into the electrolyte. In this work, the MAO coating with and without graphite was prepared on the surface of GZ91K magnesium alloy. The morphology, composition, phase and corrosion resistance of the coatings were studied by means of SEM, EDS, XRD, electrochemical workstation and immersion test. It is found that the

收稿日期: 2020-06-15; 修订日期: 2020-06-30

Received: 2020-06-15; Revised: 2020-06-30

基金项目: 江苏省高等学校自然科学研究重大项目 (18KJA430008), 江苏省“333 工程”项目 (BRA2018338)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Higher Education Institutions of Jiangsu Province Key Project (18KJA430008) and “333 Project” of Jiangsu Province (BRA2018338)

作者简介: 朱鼎 (1982—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为金属材料表面改性。

Biography: ZHU Ding (1982—), Male, Ph. D., Lecturer, Research focus: surface modification of metals.

通讯作者: 章晓波 (1981—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为镁合金。邮箱: xxbzhang2003@163.com

Corresponding author: ZHANG Xiao-bo (1981—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: magnesium alloys. E-mail: xxbzhang2003@163.com

引文格式: 朱鼎, 章晓波. GZ91K 镁合金含石墨微弧氧化膜层的耐蚀性能[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 53-59.

ZHU Ding, ZHANG Xiao-bo. Corrosion resistance of graphite-containing micro-arc oxidation coating on GZ91K magnesium alloy[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 53-59.

coating with graphite is denser and the pore diameter becomes smaller than that without graphite. The coating with graphite is mainly composed of Mg, O, C, Si, P, Gd. Compared with the coating without graphite, the composition of the coating has little change except for C. The phases of the coatings with and without graphite are mainly composed of MgO and  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . With the increase of the graphite concentration in the electrolyte, the corrosion resistance of the coating is improved apparently. The corrosion current density of the sample prepared by adding 5 g/L graphite is only  $9.8 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ , indicating that the corrosion resistance of this sample is 500 times higher than that of the sample without graphite. The simulated body fluid immersion experiment also showed that the higher the graphite content, the lower the hydrogen evolution, and the lowest hydrogen evolution was obtained by adding 5 g/L graphite. In the range of 0~5 g/L, with increasing graphite concentration, the graphite particles could easily block and cut off some holes in the film and prevent the corrosive liquid from contacting with the matrix, and thus it significantly improves the corrosion resistance of the magnesium alloy.

**KEY WORDS:** magnesium alloy, graphite, micro-arc oxidation, corrosion resistance, surface treatment

近年来,以镁合金为代表的生物医用金属材料发展迅速,特别是在心血管支架、骨固定材料、多孔骨修复材料等心血管治疗和骨组织修复等方面展现出了良好的应用前景<sup>[1]</sup>。镁合金比强度高,密度低,弹性模量接近人骨,能够有效缓解应力遮挡效应。其在生理环境中易被腐蚀破坏,直至完全消融,降解产物可被人体代谢吸收,并参与到人体生理过程中。因此,镁及镁合金作为安全的植入物材料有望避免二次手术,成为当前生物材料领域的研究重点<sup>[2-5]</sup>。然而,镁的化学性质非常活泼,标准电极电位仅为-2.37 V。虽然在干燥的大气中,镁的表面可以形成氧化膜,对基体有一定的保护作用。但是镁的氧化膜疏松多孔,耐蚀性和耐磨性较差,尤其是在潮湿的环境中以及  $\text{Cl}^-$  存在的条件下极易发生腐蚀。研究表明<sup>[6-7]</sup>,镁合金在生理环境中腐蚀速度过快,往往在组织修复之前就已丧失其结构和功能的完整性,无法提供稳定的支撑。因此,镁合金在生理环境中过早失效的问题成为临床应用中亟需解决的难点。

目前,除了可以对镁合金基体进行合金设计,通过热处理、变形加工等手段进行工艺控制以外,利用表面工程技术对镁合金进行表面处理,也是提高镁合金耐蚀性能的重要途径之一。表面处理技术通常包括物理气相沉积、化学转化、离子注入、激光熔覆和微弧氧化等手段<sup>[8-12]</sup>。其中,通过微弧氧化得到的陶瓷膜层与镁合金基体的结合更加紧密。同时,通过调整微弧氧化过程中的电参数和电解液组分,镁合金的耐蚀性能可以得到较大改善,并拥有更好的生物相容性<sup>[13-16]</sup>。

在电解液添加剂方面,目前主要添加的无机颗粒有纳米  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TiN}$  等<sup>[17-21]</sup>。近年来,有人逐渐通过加入石墨烯等添加剂制备出性能更加优异的微弧氧化膜层。张玉林等<sup>[22]</sup>通过在电解液中加入一定量的石墨烯添加剂,在镁锂合金表面制备出一层含石墨烯的微弧氧化陶瓷层。含石墨烯陶瓷层表面放电微孔尺寸较小,且无明显裂纹萌生和扩展。含石墨烯陶瓷层在  $\text{NaCl}$  溶液中有着较高的自腐蚀电位和较低的腐蚀电流密度,其耐蚀性能得到明显的提高。

Zhao 等<sup>[23]</sup>将氧化石墨烯(GO)添加到 AZ31 镁合金微弧氧化电解液中,结果表明,GO 成功地进入到了微弧氧化膜层,并且部分被还原成了氧化石墨烯。GO 的加入降低了微弧氧化膜层的厚度和表面孔隙率,提高了膜层的耐蚀性。曾云等<sup>[24]</sup>发现在电解液中添加石墨烯后,有效改善了纯镁微弧氧化陶瓷层的耐蚀性能,腐蚀速率仅为  $2.01 \times 10^{-4} \text{ mm/a}$ ,较原始试样减小 4 个数量级。虽然石墨烯可以显著改善镁合金微弧氧化陶瓷层的耐蚀性能,但是其价格过于昂贵,同时由于其尺寸太小,且具有大的比表面积和高的吸附活性,因而存在一定生物安全性方面的风险<sup>[25-26]</sup>。

石墨与石墨烯化学性质接近,但成本更加低廉,并且石墨的片层结构较石墨烯更大,理化性质更加稳定。大鼠腹腔高剂量注射实验表明,石墨纳米颗粒对动物的健康状况、生长、生化及血液指标均无毒性影响<sup>[27]</sup>。同时石墨较大的片层结构可以更加有效地堵塞微弧氧化孔洞,有望获得更加良好的耐蚀性能。因此,本实验采用石墨作为添加剂,在 GZ91K 镁合金表面制备了微弧氧化膜层,研究了其对耐蚀性能的影响。

## 1 实验

以 Mg-9Gd-1Zn-0.4Zr (GZ91K) 镁合金为原材料,线切割加工成  $\phi 17 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  的圆片状试样。实验前,用砂纸将试样打磨到 800 目,并在超声波清洗机中用丙酮清洗 15 min,去除表面的油污及其他污染物。以铝丝捆住试样圆周,浸没在含有石墨的电解液中进行微弧氧化。实验过程中,保持较强搅拌,以保证石墨分布均匀。电解液基本成分:硅酸钠( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 5 g/L,磷酸钠( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) 5 g/L,氢氧化钾(KOH) 2 g/L,氟化钾(KF) 5 g/L,甘油( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) 2 mL/L。采用去离子水配制溶剂。实验采用的石墨粉为 15 000 目,平均粒径为  $0.8 \mu\text{m}$ ,纯度为 99.93%,添加量为 0~5 g/L。微弧氧化电源采用配备冷却系统的双极性微弧氧化脉冲电源,实验参数:电压为 380 V,频率为 500 Hz,占空比为 45%,时间为 10 min。

采用日本电子 JSM-6360LV 型扫描电镜和美国 EDAX 的 Genesis2000 XM60 型能谱仪分别进行膜层表面形貌和元素分布表征。采用日本理学 Ultima IV 型 X 射线衍射仪分析膜层的物相组成。实验参数: 电流为 30 mA, 加速电压为 40 kV, 扫描范围为  $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ , 扫描速率为  $10 (^{\circ})/\text{min}$ 。

浸泡实验及电化学实验均采用模拟体液, 配方: 氯化钠 ( $\text{NaCl}$ ) 8.00 g/L, 氯化钾 ( $\text{KCl}$ ) 0.40 g/L, 氯化钙 ( $\text{CaCl}_2$ ) 0.14 g/L, 碳酸氢钠 ( $\text{NaHCO}_3$ ) 0.35 g/L, 葡萄糖 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 1.00 g/L, 六水合氯化镁 ( $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0.1 g/L, 七水合硫酸镁 ( $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 0.10 g/L, 磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 0.06 g/L, 十二水合磷酸氢钠 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 0.12 g/L。浸泡实验中采用橡胶圈裹住试样圆周, 露出上下两个表面, 浸泡在模拟体液中, 每天读取一次氢气析出量, 并更换溶液。采用电化学工作站测试膜层的动电位极化曲线, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为

铂电极, 工作电极为样品。通过 Tafel 直线外推法获得腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  以及腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$ 。

## 2 结果与讨论

试样表面的微弧氧化膜层微观形貌如图 1 所示。可以看出, 未添加石墨电解液中制备的膜层具有较大的孔洞, 膜层粗糙程度最高。添加石墨之后, 即使质量浓度只有 1 g/L, 但已经导致膜层孔洞明显减小。随着石墨质量浓度从 1 g/L 增加到 5 g/L, 孔洞逐渐变得更加细小, 膜层更加致密。其原因在于石墨的添加增强了电解液的导电性能<sup>[28-29]</sup>, 在电场的作用下, 电解液中的石墨颗粒向膜层表面聚集, 增加了膜层的放电通道, 宏观上表现为微弧氧化放电的火花数目显著增加。由于微弧氧化总功率增加不明显, 导致单个火花的能量和尺寸减小, 击穿放电作用减小<sup>[30-31]</sup>。膜层因此变得更加致密, 孔洞的孔径减小。

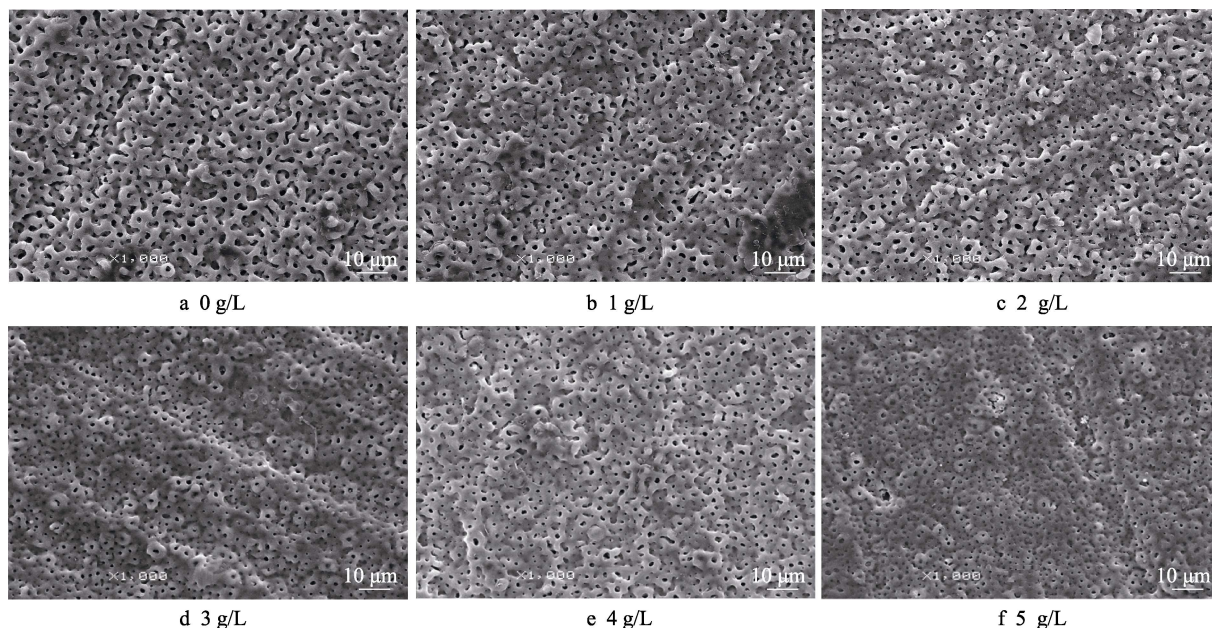


图 1 不同石墨浓度电解液中制备的微弧氧化膜层微观形貌

Fig.1 Micro morphology of MAO coatings prepared in electrolyte with different graphite concentrations

微弧氧化膜层的能谱分析结果如图 2 所示。含 0 g/L 与 5 g/L 石墨的电解液中制备的膜层主要成分均为 Mg、Gd 和 O, 以及电解液中存在的 Si 和 P, 同时存在少量的 Na、K 等阳离子。含 5 g/L 石墨电解液中制备的膜层, C 的质量分数为 10.68 %, 较高的 C 含量证明石墨确实进入了膜层之中。除了 C 以外, 其余元素的含量均略低于在不含石墨的电解液中制备的膜层, 但是比例基本不变, 证明石墨只是机械性地占据了膜层中的部分空间, 并没有改变除了 C 以外其余元素的分布。石墨通过增加放电通道, 起到了降低微弧氧化微观反应强度的作用, 但没有引入新的氧化反应。

微弧氧化膜层的 XRD 图谱如图 3 所示。由于膜

层较薄, 因此图谱中出现了较大的 Mg 基体的峰。除了 Mg 以外, 膜层主要物相均为  $\text{MgO}$  和  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , 且各物相的含量也基本不变, 可见石墨浓度与膜层物相的关系不大。XRD 图谱未能检测出石墨的特征衍射峰, 这是由于石墨分散在陶瓷膜层中, 在微弧氧化过程中没有发生团聚<sup>[32]</sup>。根据前人的研究结果<sup>[33-35]</sup>, 从放电通道喷射出的熔融态氧化物会将吸附在膜层表面的石墨包覆其中, 凝固在孔洞周围, 喷射之后的负压会将内层的熔融氧化物和电解液吸进放电通道中, 石墨颗粒随之进入部分孔洞, 从而进入膜层内部。结合图 3 能谱分析的结果, 可以推断加入的石墨颗粒分散存在于孔洞周围及内部, 并没有参与生成新的物相<sup>[36]</sup>。

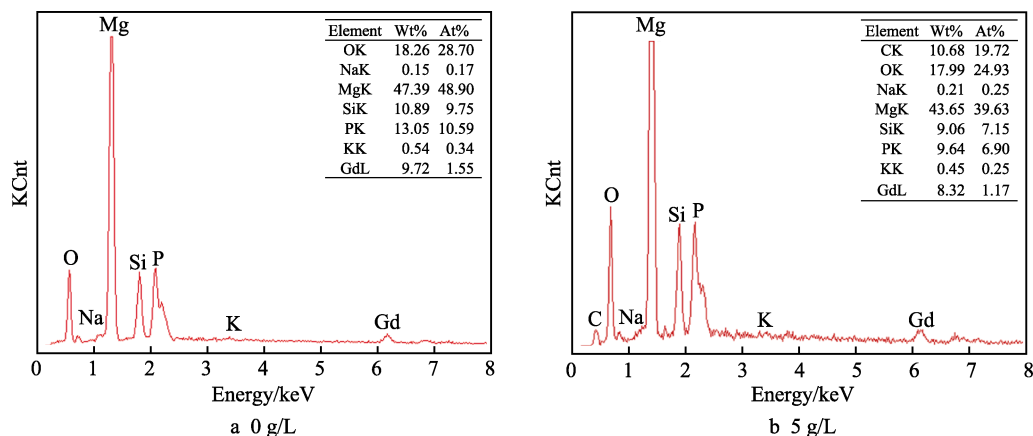


图2 不同石墨浓度电解液中制备的微弧氧化膜层能谱分析结果  
Fig.2 The energy spectrum of MAO coatings prepared in electrolyte with different graphite concentrations

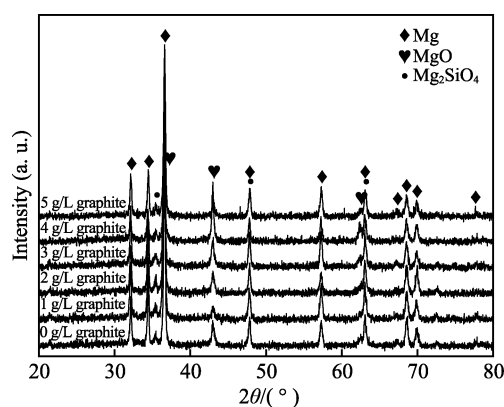


图3 不同石墨浓度电解液中制备的微弧氧化膜层 XRD 图谱  
Fig.3 The XRD patterns of MAO coatings prepared in electrolyte with different graphite concentrations

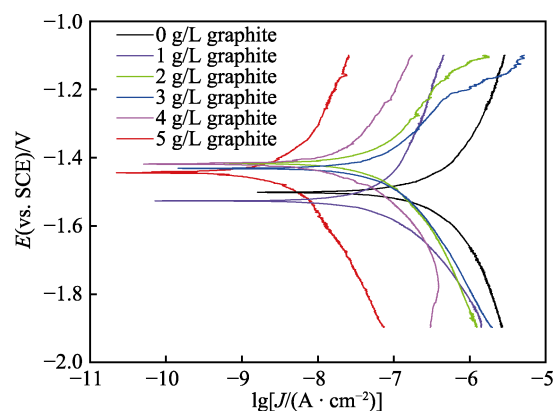


图4 试样在模拟体液中的极化曲线  
Fig.4 Polarization curves of samples in simulated body fluid

表1 试样在模拟体液中的电化学腐蚀测试结果  
Tab.1 Electrochemical corrosion results of samples in simulated body fluid

Graphite concentration / (g·L <sup>-1</sup> )	Corrosion potential/V	Corrosion current density / (A·cm <sup>-2</sup> )
0	-1.50	$4.9 \times 10^{-6}$
1	-1.53	$1.2 \times 10^{-7}$
2	-1.41	$1.4 \times 10^{-7}$
3	-1.43	$9.5 \times 10^{-8}$
4	-1.42	$2.3 \times 10^{-8}$
5	-1.45	$9.8 \times 10^{-9}$

试样在模拟体液中的极化曲线如图4所示,其腐蚀电位及由 Tafel 法拟合的腐蚀电流密度见表1。可以看出,随着电解液中石墨浓度的增加,制备的微弧氧化试样在模拟体液中的腐蚀电位变化规律并不明显,其中石墨的质量浓度为1 g/L制备的试样腐蚀电位比不含石墨试样低,其余均比不含石墨试样高。腐蚀电位越负,试样的腐蚀倾向越大,但腐蚀电位的高低与腐蚀速率并没有直接的关系,腐蚀电流密度的大小才是决定腐蚀速率的关键性因素<sup>[37]</sup>。从图4和表1中可以看出,随着电解液中石墨浓度增加,试样的腐蚀电流密度降低了1~3个数量级,表明试样的耐蚀性能显著提高。其中,当石墨的质量浓度为5 g/L时,试样的腐蚀电流密度最低,仅为 $9.8 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>,和无石墨添加试样的 $4.9 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>相比,相差了500倍。

结合图1可以看出,由于不含石墨膜层表面的孔洞较大,因此与腐蚀性溶液接触面积大,同时腐蚀产物也容易流失,进一步降低了其耐蚀性能。随着电解液中石墨的浓度越来越高,膜层中石墨的含量也逐渐增加<sup>[31]</sup>。电解液中的石墨不仅起到放电通道的作用,有效减小了膜层孔洞的大小,同时凝固在膜层中的石

墨颗粒堵塞了部分表面孔洞,进一步阻碍了腐蚀性溶液向膜层深部的渗透<sup>[38-39]</sup>。此外,微弧氧化膜层中的穿透性孔洞是影响膜层防护性能的重要缺陷,贯穿整个膜层的孔洞为腐蚀性溶液直接接触基体提供了路径,在膜层和基体之间产生额外的电化学腐蚀,加剧了腐蚀作用<sup>[40-41]</sup>。膜层中片层结构的石墨颗粒可以起到切断穿透性孔洞的作用,降低所谓的“电偶效应”。因此在0~5 g/L添加量范围之内,石墨浓度的增加可以有效提高膜层的耐蚀性能。石墨浓度过高,反而会降低膜层质量,加大电化学腐蚀作用,导致耐蚀性能

反而下降<sup>[38]</sup>。

前期研究结果表明<sup>[42]</sup>, GZ91K 镁合金基体在模拟体液中的腐蚀电位为  $-1.698\text{ V}$ , 腐蚀电流密度为  $1.17 \times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ 。与之相比, 不含石墨膜层的腐蚀电位提高了  $0.198\text{ V}$ , 表明对于普通的微弧氧化膜层, 腐蚀的热力学趋势减小有限, 腐蚀电流密度也仅仅下降了 60% 左右。而含石墨膜层 (1~5 g/L) 的腐蚀电位平均提高了  $0.25\text{ V}$ , 腐蚀电流密度下降了 2~3 个数量级, 表明加入适量的石墨可以使微弧氧化膜层的耐蚀性能进一步提高, 从而起到有效保护镁合金基体的作用。

试样在模拟体液中浸泡 4 天的累计析氢曲线如图 5 所示。随着浸泡时间的延长, 析氢量呈上升趋势。第 1 天的析氢量普遍较低, 不含石墨电解液中制备的试样最高, 为  $0.595\text{ mL/cm}^2$ , 5 g/L 石墨电解液中制备的试样最低, 为  $0.022\text{ mL/cm}^2$ , 两者相差了 27 倍。随着浸泡时间的延长, 膜层逐渐被破坏, 各膜层析氢量均呈增加趋势, 但含石墨膜层的析氢总量仍全部低于不含石墨膜层。浸泡 4 天后, 析氢量最高的是不含石墨电解液中制备的试样, 为  $3.85\text{ mL/cm}^2$ , 最低的为 5 g/L 石墨电解液中制备的试样, 为  $1.72\text{ mL/cm}^2$ , 两者相差 2.24 倍。可见石墨颗粒的存在可以有效改善试样的耐蚀性能, 但是影响情况和浸泡时间有关。

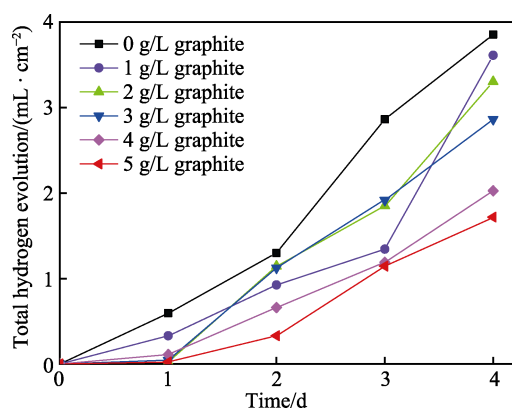


图 5 试样在模拟体液中的析氢曲线  
Fig.5 Hydrogen evolution curves of samples in simulated body fluid

浸泡初期, 试样的析氢量均较低, 此时微弧氧化膜层均起到一定的保护作用。而含石墨的微弧氧化膜层由于石墨颗粒独特的片层结构, 可以起到物理隔离的作用, 因此保护效果更加良好。随着浸泡时间的延长, 腐蚀性溶液不断绕过石墨进入膜层深处, 石墨颗粒也逐渐与膜层脱离, 保护作用慢慢降低。同时由于石墨具有良好的导电性, 起到了促进电偶腐蚀的作用, 因此浸泡后期, 试样的析氢量均有一定的增长, 但在高浓度石墨电解液中制备的试样依然具有相对较低的析氢量。

浸泡实验和电化学测试的结果均表明, 石墨的添加可有效提高试样的耐蚀性能, 但提高的幅度却相差

较大。极化曲线结果表明, 当电解液中石墨的添加量为 5 g/L 时, 其耐蚀性能较不含石墨电解液制备的试样提高了 500 倍, 浸泡 4 天的析氢结果则显示, 其耐蚀性能仅提高了 2.24 倍。两种结果的巨大差距在于测试方法反映的信息不同: 极化曲线反映的是瞬时腐蚀速率, 而浸泡实验则反映的是浸泡时间内的平均腐蚀速率。本文极化曲线是试样在模拟体液中浸泡 30 min 待开路电位稳定后测得的结果, 而浸泡实验则是样品浸泡 4 天获得的平均腐蚀速率。实际上在浸泡实验初期, 两种试样的析氢量差距也很大, 第 1 天的差距达到 27 倍。此时膜层还相当完整, 因为石墨的阻挡作用, 模拟体液在膜层中以渗透为主, 与基体接触面积不大, 析氢量也很少。随着浸泡时间的延长, 各试样表面微弧氧化膜层逐渐被破坏, 模拟体液与基体接触面积增大, 平均腐蚀速率差距才慢慢缩小, 这也反映了石墨在腐蚀耐久性方面有待提高。

### 3 结论

1) 电解液中的石墨增加了试样表面的放电通道, 抑制了微弧氧化微观反应的剧烈程度, 使得膜层孔洞减小, 致密度提高。在 0~5 g/L 添加量范围内, 石墨浓度越高, 抑制作用越明显。

2) 石墨颗粒在微弧氧化过程中被机械地嵌入膜层, 5 g/L 石墨电解液中制备的膜层 C 的质量分数达 10.68%, 其余元素含量与不含石墨膜层相差不大。在 0~5 g/L 添加量范围内, 膜层物相均以  $\text{MgO}$  和  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  为主, 石墨对膜层物相的影响不明显。

3) 进入膜层的石墨颗粒堵塞了部分表面孔洞, 切断了部分穿透性孔洞, 结合膜层致密度的提高, 共同起到改善 GZ91K 镁合金耐蚀性能的作用。在 0~5 g/L 石墨添加量范围内, 随着石墨浓度的提高, 膜层的耐蚀性能显著提高。5 g/L 石墨电解液中制备的试样腐蚀电流密度最小, 为  $9.874 \times 10^{-9}\text{ A/cm}^2$ , 耐蚀性能较不含石墨电解液中制备的膜层提高了 500 倍。浸泡实验中, 两者 1 天的析氢量相差了 27 倍, 4 天的析氢量相差了 2.24 倍。

### 参考文献:

- [1] CHEN Y J, XU Z G, SMITH C, et al. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants[J]. *Acta biomaterialia*, 2014, 10(11): 4561-4573.
- [2] HÖHN S, VIRTANEN S, BOCCACCINI A R. Protein adsorption on magnesium and its alloys: A review[J]. *Applied surface science*, 2019, 464: 212-219.
- [3] CARANGELO A, ACQUESTA A, MONETTA T. In-vitro corrosion of AZ31 magnesium alloys by using a poly-dopamine coating[J]. *Bioactive materials*, 2019, 4(1): 71-78.

- [4] PEI Y L, ZHANG G N, ZHANG C, et al. Corrosion resistance, anticoagulant and antibacterial properties of surface-functionalized magnesium alloys[J]. Materials letters, 2019, 234: 323-326.
- [5] BRANDT-WUNDERLICH C, RUPPELT P, ZUMSTEIN P, et al. Mechanical behavior of in vivo degraded second generation resorbable magnesium scaffolds (RMS)[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2019, 91: 174-181.
- [6] LENSING R, BEHRENS P, MÜLLER P P, et al. In vivo testing of a bioabsorbable magnesium alloy serving as total ossicular replacement prostheses[J]. Journal of biomaterials applications, 2014, 28(5): 688-696.
- [7] SCHALLER B, SAULACIC N, BECK S, et al. In vivo degradation of a new concept of magnesium-based rivet-screws in the minipig mandibular bone[J]. Materials science & engineering C, 2016, 69: 247-254.
- [8] CHEN W, HUANG J M, PENG J, et al. Characterisation of TiAlN PVD coatings on AZ31 magnesium alloy[J]. Research on chemical intermediates, 2015, 41(3): 1257-1266.
- [9] YANG Y G, LIAO S J, ZHANG T, et al. Designing for the chemical conversion coating with high corrosion resistance and low electrical contact resistance on AZ91D magnesium alloy[J]. Corrosion science, 2018, 135: 197-206.
- [10] LI Z C, SHANG Z Z, WEI X, et al. Corrosion resistance and cytotoxicity of AZ31 magnesium alloy with  $N^+$  ion implantation[J]. Materials technology, 2019, 34(12): 730-736.
- [11] 朱红梅, 龚文娟, 易志威. AZ91 镁合金表面激光熔覆 Al-Cu 合金涂层的组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(7): 1498-1504.  
ZHU Hong-mei, GONG Wen-juan, YI Zhi-wei. Microstructure and property of laser cladding Al-Cu alloy coating on surface of AZ91 magnesium alloy[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2016, 26(7): 1498-1504.
- [12] LU J P, WANG C, ZHUANG J J, et al. Effects of voltage on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation ceramic coatings formed on KBM10 magnesium alloy[J]. Journal of materials engineering and performance, 2018, 27(1): 147-154.
- [13] 董海荣, 马颖, 郭惠霞, 等. 不同加压方式下镁合金微弧氧化膜结构及耐蚀性的变化规律[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(6): 1656-1661.  
DONG Hai-rong, MA Ying, GUO Hui-xia, et al. Characteristics of microstructure and corrosion resistance of micro arc coatings on magnesium alloy fabricated with different power loading processes[J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(6): 1656-1661.
- [14] 刘继光, 王立峰, 李慕勤, 等. 含纳米  $SiO_2$  或纳米  $TiO_2$  微弧氧化纯镁生物涂层可促进成骨细胞增殖及活性[J]. 中国组织工程研究, 2015(3): 416-420.  
LIU Ji-guang, WANG Li-feng, LI Mu-qin, et al. Pure magnesium micro-arc oxidation coating containing nano- $SiO_2$  or nano- $TiO_2$  promotes proliferation and viability of osteoblasts[J]. Journal of clinical rehabilitative tissue engineering research, 2015(3): 416-420.
- [15] 张鹏, 周立波, 张慧明, 等. 镁合金微弧氧化掺杂 Zn-HA 复合涂层细胞相容性与抗菌性[J]. 口腔医学研究, 2019, 35(10): 1001-1004.  
ZHANG Peng, ZHOU Li-bo, ZHANG Hui-ming, et al. Cellular compatibility and antibacterial properties of magnesium alloy after ultrasonic microarc oxidation-doped Zn-HA silane-phytic acid treatment[J]. Journal of oral science research, 2019, 35(10): 1001-1004.
- [16] HAN L Y, XUE F, CHU C L, et al. Biocorrosion behavior of micro-arc-oxidized AZ31 magnesium alloy in different simulated dynamic physiological environments[J]. Surface & coatings technology, 2019, 361: 240-248.
- [17] 杨晓飞, 田林海, 曹盛, 等. 纳米  $TiO_2$  掺杂对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜形貌及性能的影响[J]. 机械工程材料, 2013, 37(10): 79-82.  
YANG Xiao-fei, TIAN Lin-hai, CAO Sheng, et al. Effects of doping of nano- $TiO_2$  on morphology and properties of micro-arc oxidation film on AZ91D magnesium alloy surface[J]. Materials for mechanical engineering, 2013, 37(10): 79-82.
- [18] 刘东杰, 蒋百灵, 刘政, 等. 纳米  $SiO_2$  添加剂对镁合金微弧氧化陶瓷层组织结构及耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2013, 46(7): 8-10.  
LIU Dong-jie, JIANG Bai-ling, LIU Zheng, et al. Effect of nanosilica additive on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings of magnesium alloy[J]. Materials protection, 2013, 46(7): 8-10.
- [19] 王淑艳, 司乃潮, 夏永平, 等. 纳米  $SiC$  对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜微观结构及性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015(6): 1926-1934.  
WANG Shu-yan, SI Nai-chao, XIA Yong-ping, et al. Influence of nano- $SiC$  on microstructure and property of MAO coating formed on AZ91D magnesium alloy[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2015(6): 1926-1934.
- [20] 张瑞珠, 贾新杰, 唐明奇, 等.  $TiN$  颗粒对镁合金微弧氧化过程及膜层性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(9): 81-86.  
ZHANG Rui-zhu, JIA Xin-jie, TANG Ming-qi, et al. Effect of  $TiN$  particles on micro-arc oxidation process and film properties of magnesium alloy[J]. Surface technology, 2017, 46(9): 81-86.
- [21] 王平, 伍婷, 肖佑涛, 等.  $Al_2O_3$  微粉添加量对镁合金微弧氧化膜特性影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(5): 1260-1264.  
WANG Ping, WU Ting, XIAO You-tao, et al. Effects of  $Al_2O_3$  micro powder addition amount on characteristics of micro-arc oxidation coating formed on magnesium alloy [J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(5): 1260-1264.
- [22] 张玉林, 于佩航, 冯作菊, 等. 石墨烯添加剂对微弧氧化陶瓷层耐蚀性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(2): 158-163.

- ZHANG Yu-lin, YU Pei-hang, FENG Zuo-ju, et al. Influence of graphene additives on corrosion resistance of microarc oxidation coatings on magnesium-lithium alloy[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2017, 38(2): 158-163.
- [23] ZHAO J M, XIE X, ZHANG C. Effect of the graphene oxide additive on the corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coating of the AZ31 magnesium alloy[J]. Corrosion science, 2017, 114: 146-155.
- [24] 曾云, 高欢, 张玉林, 等. 纯镁微弧氧化陶瓷层的耐蚀性能[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(s1): 125-129.
- ZENG Yun, GAO Huan, ZHANG Yu-lin, et al. Corrosion resistance property of ceramic coating on pure Mg by micro-arc oxidation[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2016, 37(s1): 125-129.
- [25] EMA M, GAMO M, HONDA K. A review of toxicity studies on graphene-based nanomaterials in laboratory animals[J]. Regulatory toxicology & pharmacology, 2017, 85: 7-24.
- [26] JAROSZ A, SKODA M, DUDEK I, et al. Oxidative stress and mitochondrial activation as the main mechanisms underlying graphene toxicity against human cancer cells[J]. Oxidative medicine & cellular longevity, 2016, 2016(2): 1-14.
- [27] KURANTOWICZ N, STROJNY B, SAWOSZ E, et al. Biodistribution of a high dose of diamond, graphite, and graphene oxide nanoparticles after multiple intraperitoneal injections in rats[J]. Nanoscale research letters, 2015, 10(1): 1-14.
- [28] YÜREKTÜRK Y, MUHAFFEL F, BAYDOĞAN M. Characterization of micro arc oxidized 6082 aluminum alloy in an electrolyte containing carbon nanotubes[J]. Surface and coatings technology, 2015, 269: 83-90.
- [29] CHEN Q Z, JIANG Z Q, TANG S G, et al. Influence of graphene particles on the micro-arc oxidation behaviors of 6063 aluminum alloy and the coating properties[J]. Applied surface science, 2017, 423: 939-950.
- [30] 唐艳茹, 潘利华, 常宇, 等. 微弧氧化提高铝合金耐磨性能的研究[J]. 表面技术, 2015, 44(2): 48-54.
- TANG Yan-ru, PAN Li-hua, CHANG Yu, et al. Improving the wear resistance of aluminum alloy through the micro-arc oxidation technology[J]. Surface technology, 2015, 44(2): 48-54.
- [31] 陈宏, 李佩, 朱晓宇, 等. 石墨烯浓度对镁基陶瓷膜生长及耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 285-292.
- CHEN Hong, LI Pei, ZHU Xiao-yu, et al. Effect of graphene concentration on growth and corrosion resistance of magnesium based ceramic coating[J]. Surface technology, 2020, 49(5): 285-292.
- [32] 王平, 肖佑涛, 吴佳欣, 等. 含石墨微粒电解液电流密度对 ZL108 微弧氧化膜层特性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(2): 394-400.
- WANG Ping, XIAO You-tao, WU Jia-xin, et al. Effects of current densities on ZL108 aluminum alloy MAO coatings in electrolyte containing graphite micro-particles[J]. Rare metal materials and engineering, 2019, 48(2): 394-400.
- [33] 杨志成, 吴向清, 谢发勤, 等. 纳米石墨改性 ZM5 镁合金微弧氧化陶瓷层摩擦磨损性能[J]. 中国表面工程, 2013, 26(2): 45-50.
- YANG Zhi-cheng, WU Xiang-qing, XIE Fa-qin, et al. Tribological properties of MAO coating with nano-graphite on ZM5 magnesium alloy[J]. China surface engineering, 2013, 26(2): 45-50.
- [34] 朱利萍, 鲁闯, 王志锋, 等. 石墨烯对镁合金微弧氧化层结构及性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2017, 40(3): 59-62.
- ZHU Li-ping, LU Chuang, WANG Zhi-feng, et al. Influence of graphene on structures and performance of micro-arc oxidation coating on magnesium alloy[J]. Ordnance material science and engineering, 2017, 40(3): 59-62.
- [35] GUO P T, ZHANG C Y, TANG M Y. Tribological and corrosion resistance properties of graphite composite coating on AZ31 Mg alloy surface produced by plasma electrolytic oxidation[J]. Surface & coatings technology, 2019, 359: 197-205.
- [36] ZHANG Y L, CHEN F, ZHANG Y, et al. Influence of graphene oxide additive on the tribological and electrochemical corrosion properties of a PEO coating prepared on AZ31 magnesium alloy[J]. Tribology international, 2020, 146: 106135.
- [37] 聂豫晋, 戴建伟, 章晓波, 等. 固溶处理对 Mg-3Gd-1Zn 合金在模拟体液中腐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(3): 76-82.
- NIE Yu-jin, DAI Jian-wei, ZHANG Xiao-bo, et al. Effects of solution treatment on corrosion properties of Mg-3Gd-1Zn alloy in simulated body fluid[J]. Surface technology, 2019, 48(3): 76-82.
- [38] PEZZATO L, ANGELINI V, BRUNELLI K, et al. Tribological and corrosion behavior of PEO coatings with graphite nanoparticles on AZ91 and AZ80 magnesium alloys [J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2018, 28(2): 259-272.
- [39] 张玉林, 陈佳欣, 于佩航, 等. 石墨烯含量对陶瓷层微观结构及耐蚀性能的影响[J]. 稀有金属, 2018, 42(10): 1060-1067.
- ZHANG Yu-lin, CHEN Jia-xin, YU Pei-hang, et al. Micro-structure and corrosion resistance of ceramic coatings with graphene addition[J]. Chinese journal of rare metals, 2018, 42(10): 1060-1067.
- [40] SONG G L, SHI Z M. Corrosion mechanism and evaluation of anodized magnesium alloys[J]. Corrosion science, 2014, 85: 126-140.
- [41] CUI L Y, ZENG R C, GUAN S K, et al. Degradation mechanism of micro-arc oxidation coatings on biodegradable Mg-Ca alloys: The influence of porosity[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 695(25): 2464-2476.
- [42] BA Z X, DONG Q S, YIN J H, et al. Surface properties of Mg-Gd-Zn-Zr alloy modified by Sn ion implantation[J]. Materials letters, 2017, 190: 90-94.