

Corrosion Controlling of a Surface-Immobilized Amino Trimethylenephosphonic Acid (ATMP) Coating on Biodegradable Magnesium

Ai Qu, Wentai Zhang, Shimin Pu, Guojiang Wan*

Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu Sichuan
Email: only.quai@163.com, guojiang.wan@home.swjtu.edu.cn

Received: May 10th, 2017; accepted: May 24th, 2017; published: May 27th, 2017

Abstract

Magnesium and its alloys have been widely used in biodegradable implant because of their biodegradability, good biocompatibility and excellent mechanical property. At present, the rapid corrosion rate and premature mechanical failure of the implants caused by localized corrosion are the main factors that limited the application of biodegradable magnesium-base implant. In order to improve the corrosion resistance of magnesium, a uniform and dense organic phosphonate coating, amino trimethylenephosphonic acid (ATMP) was deposited on alkaline pretreated magnesium through dip-coating effectively. The coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray spectroscopy (XPS), electrochemical test (PDP) and long term immersion test. The results showed a homogeneous and compact ATMP coating was formed on Mg surface by covalently surface-immobilizing and chelating reaction. And the corrosion resistance of magnesium has been improved significantly. Meanwhile, the localized corrosion was inhibited effectively during long term immersion test.

Keywords

Biodegradable Magnesium, Amino Trimethylenephosphonic Acid (ATMP), Corrosion, PDP, Immersion

可降解纯镁表面氨基三甲叉磷酸涂层的腐蚀降解性能研究

屈艾, 张文泰, 蒲世民, 万国江*

*通讯作者。

西南交通大学材料科学与工程学院, 材料先进技术教育部重点实验室, 四川 成都
Email: only.quai@163.com, guojiang.wan@home.swjtu.edu.cn

收稿日期: 2017年5月10日; 录用日期: 2017年5月24日; 发布日期: 2017年5月27日

摘要

镁及其合金因其具有在生物体内的可降解性、较好的生物相容性和优异的力学性能, 因而被广泛研究应用于生物体的植入器件。然而, 其过快的腐蚀降解速度以及由局部腐蚀导致过快的力学性能丧失等问题极大地限制了镁及其合金在临床中的应用。因此, 本文利用液相沉积的方法在纯镁表面构建一层氨基三甲叉磷酸涂层。通过扫描电子显微镜(SEM)、傅立叶红外分析(FTIR)、X射线能谱仪(XPS)、电化学测试(PDP)以及长期浸泡实验对涂层进行表征。实验结果表明: 氨基三甲叉磷酸涂层通过共价固定和螯合沉积的方式有效地构建在纯镁表面, 暂态以及长期浸泡过程中明显提高了材料的耐腐蚀性能, 且抑制了镁基体的局部腐蚀, 增强了材料在长期服役过程中的稳定性。

关键词

可降解镁, 氨基三甲叉磷酸, 腐蚀, 动电位极化测试, 浸泡

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

传统的金属植入材料(例如: 不锈钢、钛合金、钴铬合金和镍钛合金等), 因物理化学性质非常稳定, 抗腐蚀性能优异, 使其不容易在生物体内发生生化反应而被腐蚀降解掉, 将长期作为异物存在于生物体内[1], 甚至在病变组织愈合之后仍会残留在体内。这些植入物会持续地释放有毒的金属离子, 引起生物体的排异反应从而诱发炎症等生理反应[2], 同时需要二次手术取出, 会给病患带来二次创伤和经济损失。镁及其合金作为一种可降解的金属, 可以在服役过程中逐步降解, 且镁具有很好的生物相容性和力学性能[3], 有效避免了永久植入物带来的负面影响。然而, 其过快的腐蚀降解速度引起的局部 pH 升高、氢气泡的聚集以及由局部腐蚀导致过快的丧失其力学性能等问题极大的限制了镁及镁合金在临床中的应用。目前已有多种技术方法来改善镁的腐蚀性能, 其中有机涂覆技术是一种高效、便于操作的表面改性技术, 它利用有机分子与基底材料通过物理吸附或化学键的形式结合, 在基底的表面形成一层阻隔层, 从而提高材料的耐腐蚀性能, 达到保护基底材料的作用。同时, 可以在有机分子表面构建具有治疗功能的其他药物分子实现涂层的功能化[4]。氨基三甲叉磷酸是一种含有三个磷酸基团的有机磷酸小分子, 与镁离子有很强的螯合能力, 形成的螯合物对镁的腐蚀有很好的抑制效果。同时, 它的化学结构类似于磷脂双分子层中的磷酸, 具有较好的生物相容性[4]。

本实验采用液相沉积的方法在经过碱活化后的纯镁表面构建一层氨基三甲叉磷酸涂层。并讨论不同浓度 ATMP 溶液下沉积的涂层对镁腐蚀性能的影响以及涂层的沉积机理。

2. 实验

2.1. 样品制备

在本实验中采用液相沉积的方法在经过碱活化预处理过的纯镁表面上构建 ATMP 有机膦酸涂层。主要过程分为两个步骤，具体操作如下：

1) 采用直径：11 mm，厚度：1.8 mm 的纯镁圆片。依次用 600#、1000#、1500#和 2000#的 SiC 的砂纸打磨纯镁表面。将制得的纯镁样品浸泡在 3 M/L 的 NaOH 的溶液中，并置于 60℃的恒温水浴锅中保温 24 小时，然后用去离子水冲洗样品以除去残留的 NaOH，然后用洗耳球将样品吹干保存备用。

2) ATMP 涂层的沉积：将经过碱活化预处理的纯镁样品分别浸泡在 pH = 7 三种不同浓度的 ATMP 水溶液中(2.5 mM/L、5 mM/L 和 10 mM/L)，并在 60℃的恒温水浴锅中保温 10 小时。然后取出并用去离子水冲洗，以除去残留的 ATMP 溶液及其他吸附物。

2.2. 材料学表征

本实验中采用场发射扫描电子显微镜(FESEM；型号：JSM-7401F；日本 JEOL 公司)来表征样品的表面形貌；通过傅立叶红外(FTIR)和 X 射线能谱仪表征涂层成份和结构分析。红外检测参数为：检测方式为漫反射方式；扫描范围为 500 cm^{-1} 到 4000 cm^{-1} ；测试时扣除 Au 背底。在测试 ATMP 粉末时采用 KBr 压片的方式；

XPS 的测试参数及规格如下：XPS 型号为 XSAM800 型；阳极铝靶；X 射线的入射动能 $h\nu$ 为 1486.6 eV；功率：12 kV \times 15 mA；线宽 0.7 eV；真空度： 2×10^{-7} Pa，刻蚀时间为 30 s。

2.3. 耐腐蚀性能评价

动电位极化测试(Potential dynamic Polarization, PDP)在三电极的 IM6 电化学工作站中进行。所用测试电解液为 PBS (NaCl/8.1 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，KCl/0.24 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Na_2HPO_4 /2.89 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 KH_2PO_4 /0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)缓冲液(pH = 7.4 \pm 0.2)，测试温度为 37.5℃。

pH 值实验在 50 ml 的离心管中进行。样品通过环氧树脂密封，只暴露出一个表面。将密封好的样品放入离心管中并加入 45 ml 的 PBS 溶液。然后置于 37.5℃ \pm 0.5℃的恒温水浴锅中。体外浸泡析出氢气量在特制的装置中收集。氢气收集装置如图 1 所示：在每个氢气收集装置中放入 4 个由环氧树脂密封好的同一工艺的产品，然后加入 450 ml 的 PBS 溶液并置于 37.5℃ \pm 0.5℃的恒温水浴锅中。实验过程中，每隔 24 小时记录一次溶液的 pH 值和氢气的析出量，试样在溶液中浸泡 21 天(504 小时)。

3. 结果与讨论

3.1. 材料学表征分析

3.1.1. 表面形貌

图 2 是样品表面形貌的扫描电镜图，从图中我们可以看出，相比于纯镁和经过碱活化预处理后的样品，经过沉积三种不同浓度的 ATMP 溶液后，在碱活化预处理后的表面形成了一层均匀的 ATMP 分子的涂层，在扫描电镜 1000 倍的放大倍数下可发现 Mg-OH@ATMP-5 和 Mg-OH@ATMP-10 的涂层相对于 Mg-OH@ATMP-2.5 更加的致密，这意味着在较高浓度的 ATMP 溶液中有足够的 ATMP 分子通过与 Mg^{2+} 的螯合从而固定在纯镁的表面上。而 Mg-OH@ATMP-10 涂层的表面有明显的裂纹。在 5000 倍的放大倍数下在 Mg-OH@ATMP-5 也可以发现一些细小的裂纹，这是因为涂层在干燥后由于涂层各部分应力不匹配的原因引起涂层的开裂。

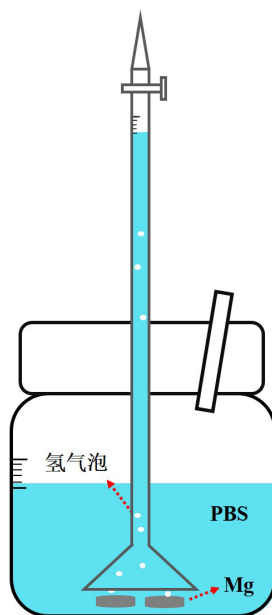


Figure 1. The scheme of hydrogen collection device
图 1. 氢气收集装置示意图

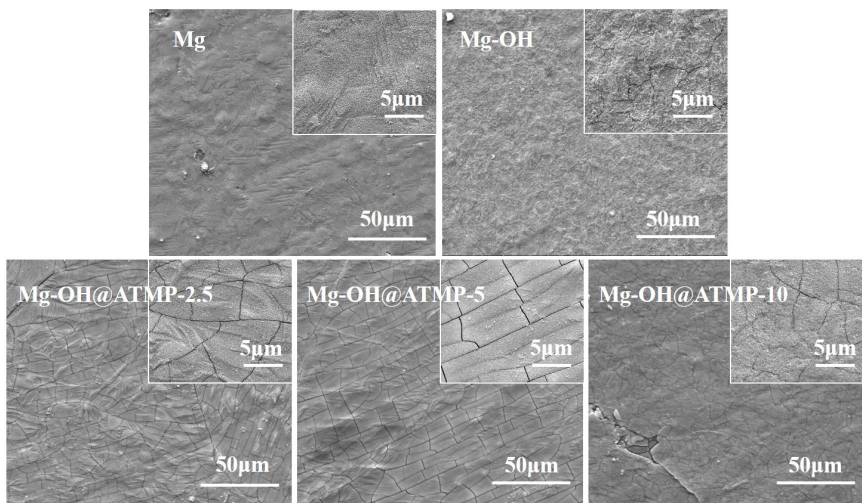


Figure 2. Surface morphology of ATMP coated Mg as compared with alkaline-treated Mg and untreated Mg
图 2. 三种不同浓度 ATMP 涂层改性的镁与碱活化预处理的镁、纯镁表面形貌图

3.1.2. 涂层成分及结构分析

傅立叶红外光谱结果如图 3，从图中可以发现经过碱活化处理的样品在 3696 cm^{-1} 处都现了羟基峰 (-OH)，这说明经过碱活化预处理后在纯镁表面生成了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，为后续接枝 ATMP 分子提供了大量的羟基(-OH)。经过液相沉积处理的样品和 ATMP 粉末相比于经过碱活化预处理的纯镁在 1136 cm^{-1} 和 976 cm^{-1} 分别出现了 P=O 的伸缩振动峰和 P-OH 的特征峰，这表明经过液相沉积后 ATMP 涂层成功地构建在预处理后的纯镁表面。

采用 X 射线能谱仪分析 ATMP 分子与碱活化预处理后的纯镁表面以及 ATMP 分子之间的结合方式。如图 4 所示，分别测试了 Mg-OH@ATMP-5 经过 30 s 刻蚀后的表面 P2p、C1s、O1s 和 Mg1s 四种元素的

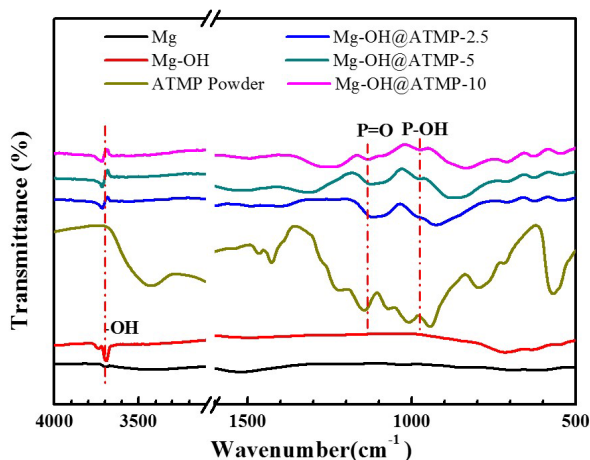


Figure 3. FT-IR spectra of the ATMP coated Mg samples as compared with the alkaline treated Mg, untreated Mg and ATMP powder

图 3. 有 ATMP 涂层的镁、碱活化预处理的镁、纯镁和 ATMP 粉末的红外图谱

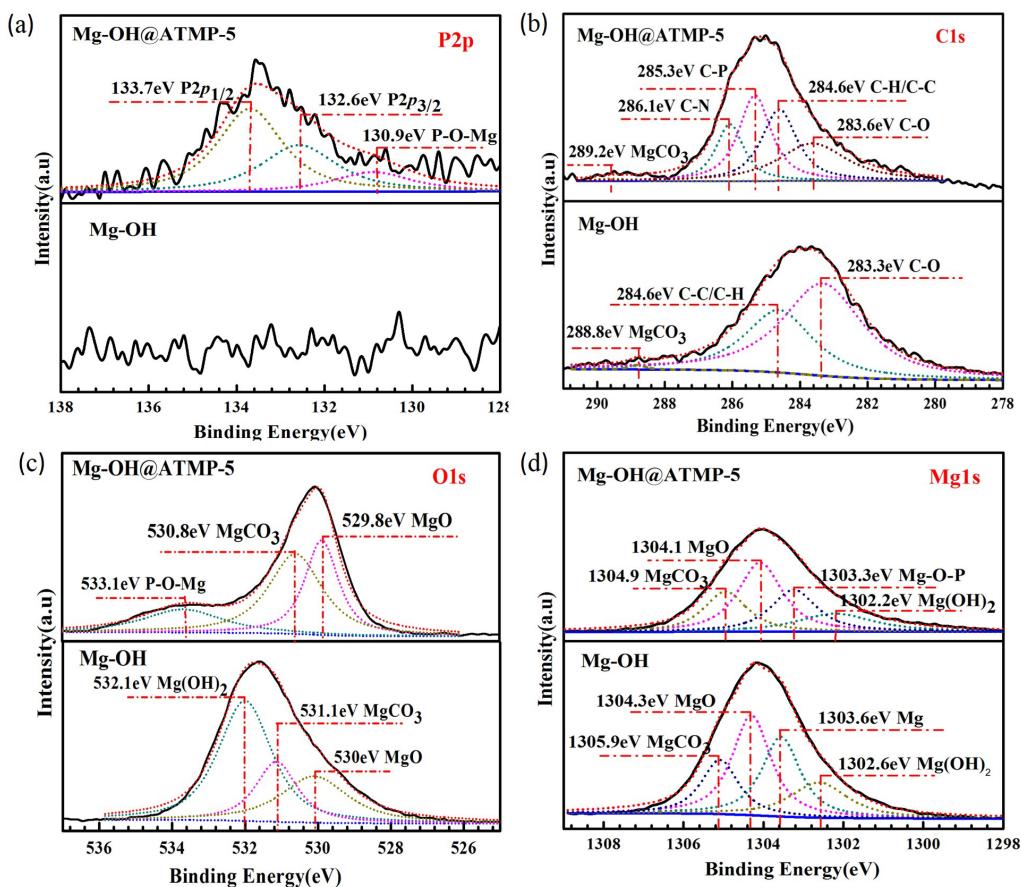


Figure 4. XPS spectra of the ATMP coated Mg samples as compared with alkaline treated Mg: (a), (b), (c) and (d) High-resolution XPS spectra (P 2p, C 1s, O 1s and Mg 1s, respectively) of the samples surface and their deconvolutions

图 4. ATMP 涂层改性后的镁(Mg-OH@ATMP-5)与碱活化后的镁(Mg-OH)表面 XPS 高分辨图谱: (a) P 2p; (b) C 1s; (c) O 1s 和(d) Mg 1s

高分辨解析, 并与碱活化预处理后的纯镁(Mg-OH)进行对比[5] [6] [7]。其中图 4(a)为 P2p 的高分辨图谱, 从图中可发现 Mg-OH@ATMP-5 在 133.3 eV 处出现了明显的 P 峰, 而 Mg-OH 样品则没有, 证明了 ATMP 涂层在纯镁表面的成功构建。对 P2p 的高分辨进一步分析, 可以看到明显的 ATMP 分子上磷酸基团的峰以及一个肩峰, 在 133.7 eV 处可分解为[R-PO₃H₂]的 P2p_{1/2} 峰, 在 132.6 eV 处可分解为[R-PO₃H₂]的 P2p_{3/2} 峰; 而在 130.9 eV 处出现的峰则可分解为 P-O-Mg 的峰, P-O-Mg 峰的出现是因为在液相沉积过程中, 基体发生轻微腐蚀而释放出的 Mg²⁺与 ATMP 分子上的磷酸基团发生螯合反应[8]。从 Mg-OH@ATMP-5 的 C1s 高分辨图谱中可以看出在 285.3 eV 和 286.1 eV 分别出现了 C-P 和 C-N 的峰, C-P 和 C-N 峰来自于涂层中 ATMP 分子的贡献, Mg-OH@ATMP-5 与 Mg-OH 在 284.6eV 均出现了 C-C/C-H 的峰, 两组样品出现的 C-C 峰的主要原因均来自于 C 污染[9]; 在图 4(c)中我们可以看出在 533.1 eV 处有 P-O-Mg 峰的出现, 同时在图 4(d) Mg1s 的高分辨图中发现 Mg-O-P 的峰出现在 1303.3 eV。因此, 可以判断出 Mg²⁺在沉积过程中与 ATMP 分子发生了螯合反应; 从 Mg1s 图中可以发现 Mg-OH@ATMP-5 与 Mg-OH 相比也出现了 Mg(OH)₂、MgCO₃ 和 MgO 的峰, 这些峰的出现说明基体释放出的 Mg²⁺未完全与 ATMP 分子螯合, 而是部分 Mg²⁺与溶液中的 CO₃²⁻、OH⁻ 等反应沉积。

3.2. 耐腐蚀性能评价

3.2.1. 电化学测试

图 5 所示为纯镁、碱活化预处理后的纯镁以及经过 ATMP 涂层改性后的纯镁的动电位极化曲线。

根据 Tafel 外推法计算出各样品的自腐蚀电流密度 i_{corr} 、自腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀保护效率 η 和击穿电压 E_{bd} 值, 如表 1 所示。由于镁基材料在发生电化学腐蚀过程中, 阴极发生析氢反应, 阳极发生的反应主要为镁的溶解过程。由“限速步骤[rate-determining step (RDS)]”可知材料的腐蚀速率主要取决于反应慢的一方[10]。因为镁的活性较高, 在阳极极化初始阶段就快速溶解, 所以镁的腐蚀速率主要由阴极的析氢反应控制。因此, 自腐蚀电流通过阴极 Tafel 斜率计算得到。

改性涂层对纯镁基体的保护效率 η 可以通过公式 1 [10]计算:

$$\eta(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100\% \quad (1)$$

其中 i_{corr}^0 、 i_{corr} 分别表示纯镁和经过 ATMP 涂层改性后的自腐蚀电流密度。从计算结果可知经过 ATMP 涂层改性后样品相比于纯镁的阴极自腐蚀电流明显减小, 而且 Mg-OH@ATMP-5 样品具有最低的自腐蚀电流密度, 对镁基体的保护效率高达到了 92.06%。

由于经过碱活化预处理后的纯镁由于表面具有 Mg(OH)₂ 转化层, 因而阳极溶解过程被抑制, 转化层对基体有一定的保护能力。从动电位阳极极化曲线图可以看出, 经过 ATMP 涂层改性的样品的自腐蚀电位明显提高, 在阳极极化过程中也出现了明显的钝化现象[11]。这是因为 ATMP 涂层不仅对电解液的侵入有物理阻隔的效果, 而且随着阳极溶解释放出的 Mg²⁺能够与涂层中的 ATMP 分子发生螯合作用形成的络合物能够阻碍镁的进一步溶解, 达到类似“自修复”的效果。其中, Mg-OH@ATMP-5 样品具有最高的击穿电位 E_{bd} (常被用于表征有涂层的金属材料抵抗局部腐蚀的能力[12]), 这也表明均匀致密的涂层对阻碍镁的溶解反应更为有效。

图 6 为样品经过极化测试后的表面形貌图。从图中可以看出 Mg 和 Mg-OH 发生了严重的局部腐蚀破坏, 表面产生了大量的腐蚀产物。而经过 ATMP 涂层改性后的纯镁局部腐蚀明显减少, 特别是 Mg-OH@ATMP-5 表面除有少量的腐蚀产物堆积以外, 样品表面仍较为光滑平整。这表明具有 ATMP 涂层的样品对局部腐蚀的发生具有较好的抑制效果。

Table 1. The free corrosion potentials E_{corr} , corrosion current densities i_{corr} , corrosion protection efficiency η and breakdown potential E_{bd} of the bare, alkaline-pretreated and ATMP coated Mg samples in PBS solution at $37^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, according to potentiodynamic polarization curves

表 1. 根据 Tafel 外推法计算出个样品在 PBS 中 $37^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 下的自腐蚀电流密度 i_{corr} 、自腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀保护效率 η 和击穿电压 E_{bd} 值

Samples	Potential dynamic polarization			
	E_{corr} (V _{SCE})	i_{corr} (A/cm ²)	η (%)	E_{bd} (V _{SCE})
Mg	-1.70	1.02×10^{-5}	--	--
Mg-OH	-1.71	5.13×10^{-6}	49.87%	--
Mg-OH@ATMP-2.5	-1.49	2.34×10^{-6}	77.09%	-1.26
Mg-OH@ATMP-5	-1.50	8.13×10^{-7}	92.06%	-1.22
Mg-OH@ATMP-10	-1.60	1.35×10^{-6}	86.81%	-1.23

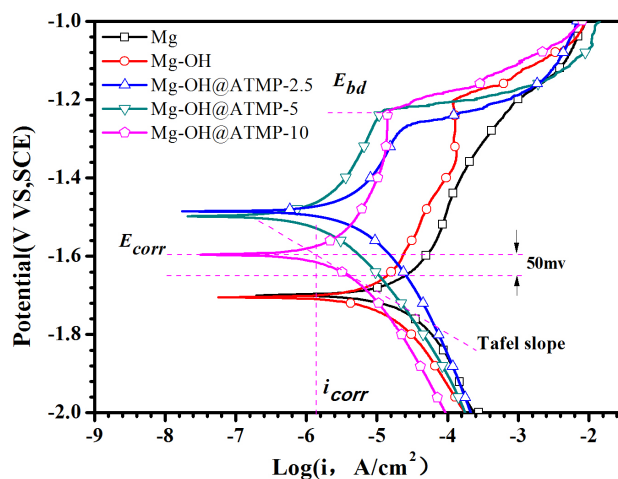


Figure 5. Potential dynamic polarization curves of the ATMP coated Mg samples in PBS solution at $37^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ as compared to Mg-OH and untreated Mg

图 5. Mg-OH@ATMP, Mg-OH 和 Mg 在 $37^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 下的 PBS 溶液里 PDP 测试

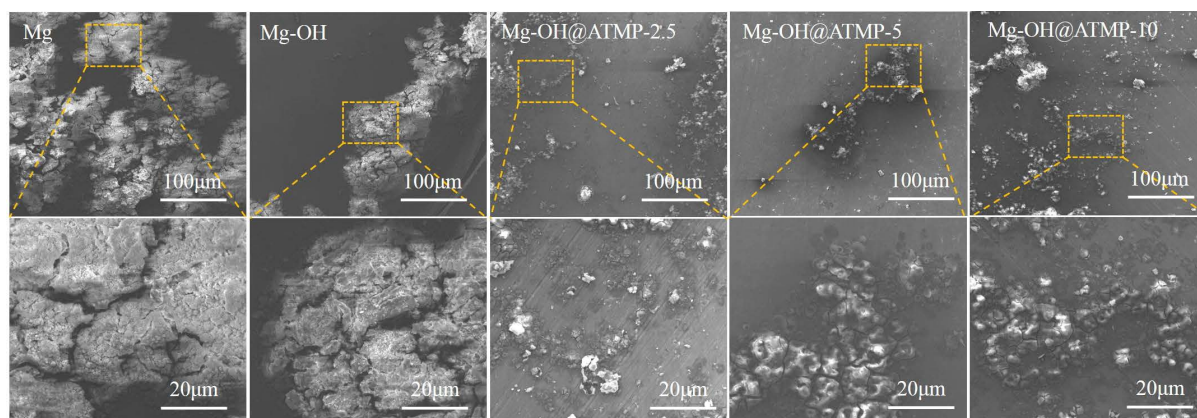
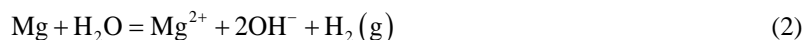


Figure 6. Surface morphology of the ATMP coated Mg samples after PDP test in PBS solution at $37^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ as compared to Mg-OH and untreated Mg

图 6. Mg-OH@ATMP, Mg-OH 和 Mg 在 $37^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 下 PBS 溶液里极化测试后样品表面形貌

3.2.2. 体外浸泡降解行为的研究

植入镁基材料在生物体内的降解是一个复杂的动态降解过程。根据镁在模拟体液中反应公式：



由式(2)可知，要产生 1 mol 的 H_2 则需要消耗 1 mol 的 Mg ，同时生成的 OH^- 会使 pH 值升高。因此，我们可以通过收集浸泡过程中释放的 H_2 和 pH 值的变化来简单评估经过 ATMP 涂层改性对纯镁腐蚀速率的影响。

从图 7(a)中可以看出 Mg 和 Mg-OH 的 pH 值在整个浸泡过程中一直处于一个上升的过程，其中 Mg-OH 在 200~350 小时之间出现了 pH 上升减缓的趋势，这是因为形成的腐蚀产物覆盖在镁的表面，对基体产生了一定的保护作用，在 350 小时后由于腐蚀产物被破坏又出现了一个加速腐蚀的趋势；而经过 ATMP 涂层改性后的样品在 0~200 个小时之间处于一个上升过程，浸泡 200 小时后 pH 值达到一个稳定的状态。其中 Mg-OH@ATMP-2.5 的 pH 值甚至出现了小幅度的下降，这是因为在腐蚀的过程中产生的降解产物有 ATMP 小分子，ATMP 分子与 OH^- 发生了中和反应使 pH 值出现了下降的趋势。

从长期浸泡实验析氢的结果图 7(b)中可以看出，在浸泡初期阶段(0~200 h) Mg 和 Mg-OH 发生了快速的析氢反应；在浸泡中期(200~400 h)仍有较多的 H_2 析出只是速率有所减缓；在浸泡后期(400~500 h)， H_2 的析出量基本达到稳定；这是因为在浸泡初期表面活性镁较多，随着浸泡时间的增加表面腐蚀产物的堆积使得活性镁的暴露减少因而 H_2 的析出量有所减缓，直至没有活性镁的暴露 H_2 的析出量达到一个稳定值。而经过 ATMP 涂层改性后的样品，在 0~200 h 之间由于涂层保护的作用因而前期的析氢速率相对的 Mg 和 Mg-OH 有明显的减缓；在 200~500 h 之间改性后的样品析氢量只有少量增加，基本保持稳定。

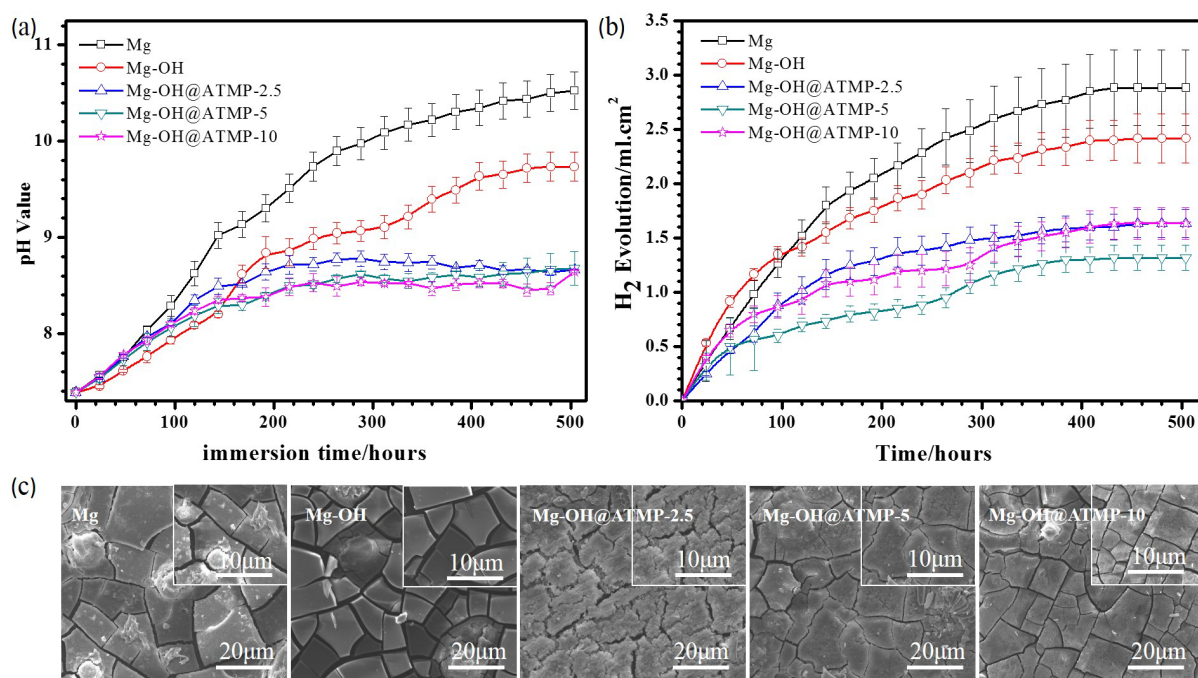


Figure 7. Immersion degradation behavior of the ATMP coated magnesium samples in PBS solution at $37^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ for 500 hours as compared with alkaline treated Mg and untreated Mg: (a) pH value change as a function of time; (b) hydrogen evolution; (c) SEM micrographs of the samples surface after immersion degradation in PBS solution at $37^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ for 500 hours

图 7. 样品 Mg-OH@ATMP , Mg-OH 和 Mg 在 $37^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下在 PBS 溶液中浸泡 500 h 结果:(a) pH 值随时间变化图;(b) 析氢;(c) 浸泡后样品表面形貌图

经计算在整个浸泡过程中 Mg 和 Mg-OH 每平方厘米的析氢量分别为 2.88 和 2.42 ml; 而 Mg-OH@ATMP-2.5、Mg-OH@ATMP-5 和 Mg-OH@ATMP-10 每平方厘米析氢量分别为 1.65、1.32 和 1.63 ml。这表明经过 ATMP 涂层改性后样品的耐腐蚀性能明显提高, 且 Mg-OH@ATMP-5 对基体的保护效果最佳, Mg-OH@ATMP-10 次之, Mg-OH@ATMP-2.5 最差, 这与之前电化学测试结果一致。

从图 7(c)中我们可以发现 Mg 的表面发生了较为严重的局部腐蚀(其中亮白色部位), 同时伴随着大量的腐蚀产物形成; Mg-OH 的腐蚀降解发生在 Mg(OH)₂ 转化层下, 经过长期浸泡后 Mg(OH)₂ 转化层发生严重的开裂, 并有脱落趋势; 与之相比, 经过 ATMP 涂层改性后的样品表面仍然保持着涂层的基本形状, 特别是 Mg-OH@ATMP-5 只出现了少许的裂纹, 涂层的均匀性和致密性保持较好。

4. 结论

通过对样品材料学的表征证明: 采用液相沉积的方法, ATMP 通过共价固定和螯合沉积的方式在纯镁表面成功地构建了一层均匀且致密的 ATMP 涂层。经过 ATMP 涂层改性后的样品在电化学测试和长期浸泡实验中表现出了优异的耐腐蚀性能。这是因为 ATMP 与镁离子形成的磷酸盐类螯合物具有很好的稳定性, 且一层均匀且致密的 ATMP 涂层对电解液的侵入进而与镁基体接触起到了很好的物理阻隔效果, 因而能够有效地降低镁在腐蚀介质中的腐蚀速率。这为镁基植入材料因腐蚀速率过快而限制了其在临床上的应用提供了一种有效的解决办法。同时, 我们也将对 ATMP 涂层进行进一步的生物学评价, 以验证 ATMP 涂层的生物学性能。

致 谢

这项工作得到国家自然科学基金(No. 21473138)的支持。

参考文献 (References)

- [1] 愈耀庭, 主编. 生物医用材料——二十一世纪新材料丛书[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.
- [2] 奚廷斐. 生物医用材料现状和发展趋势[J]. 中国医疗器械信息, 2006, 12(5): 1-4.
- [3] Manivasagam, G. and Suwas, S. (2014) Biodegradable Mg and Mg Based Alloys for Biomedical Implants. *Materials Science and Technology*, **30**, 515-520. <https://doi.org/10.1179/1743284713Y.0000000500>
- [4] Zhao, S., Chen, Y., Liu, B., et al. (2015) A Dual-Task Design of Corrosion-Controlling and Osteo-Compatible Hexamethylenediaminetetrakis-(Methylene Phosphonic Acid) (HDTMPA) Coating on Magnesium for Biodegradable Bone Implants Application. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **103**, 1640-1652. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35301>
- [5] Zhang, H., Li, X., Zhang, D., Zhang, L., Kapilashrami, M., Sun, T., Glans, P.-A., Zhu, J., Zhong, J., Hu, Z., Guo, J. and Sun, X. (2016) Comprehensive Electronic Structure Characterization of Pristine and Nitrogen/Phosphorus Doped Carbon Nanocages. *Carbon*, **103**, 480-487.
- [6] Gong, Y., Yu, B., Yang, W. and Zhang, X. (2016) Phosphorus and Nitrogen Co-Doped Carbon Dots as a Fluorescent Probe for Real-Time Measurement of Reactive Oxygen and Nitrogen Species inside Macrophages. *Biosensors and Bioelectronics*, **79**, 822-828.
- [7] Yan, X., Liu, Y., Fan, X., Jia, X., Yu, Y. and Yang, X. (2014) Nitrogen/Phosphorus Co-Doped Nonporous Carbon Nanofibers for High-Performance Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **248**, 745-751.
- [8] Ishizaki, T., Okido, M., Masuda, Y., et al. (2011) Corrosion Resistant Performances of Alkanoic and Phosphonic Acids Derived Self-Assembled Monolayers on Magnesium Alloy AZ31 by Vapor-Phase Method. *Langmuir*, **27**, 6009-6017. <https://doi.org/10.1021/la200122x>
- [9] Zhao, H., Cai, S., Ding, Z., et al. (2015) A Simple Method for the Preparation of Magnesium Phosphate Conversion Coatings on an AZ31 Magnesium Alloy with Improved Corrosion Resistance. *RSC Advances*, **5**, 24586-24590. <https://doi.org/10.1039/C5RA00329F>
- [10] Chen, Y., Wan, G., Wang, J., et al. (2013) Covalent Immobilization of Phytic acid on Mg by Alkaline Pre-Treatment: Corrosion and Degradation Behavior in Phosphate Buffered Saline. *Corrosion Science*, **75**, 280-286.

- [11] Shi, Z., Liu, M. and Atrens, A. (2010) Measurement of the Corrosion Rate of Magnesium Alloy Using Tafel Extrapolation. *Corrosion Science*, **52**, 579-588.
- [12] Liang, J., Srinivasan, P.B., Blawert, C., *et al.* (2010) Influence of Chloride ion Concentration on the Electrochemical Corrosion Behavior of Plasma Electrolytic Oxidation Coated AM50 Magnesium Alloy. *Electrochimica Acta*, **55**, 6802-6811.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org