

可降解镁合金骨螺钉表面微弧电泳 水热复合涂层的制备与性能

朱世杰, 王剑锋, 刘欣玉, 王利国, 任晨星, 常蕾, 王俊, 关绍康

(郑州大学 材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: **目的** 在医用镁合金骨螺钉表面构建羟基磷灰石涂层, 有效控制其降解速率。**方法** 利用微弧电泳/水热复合方法, 在形貌复杂的骨螺钉表面制备涂层。该方法首先利用电解抛光对骨螺钉表面进行表面预处理, 采用微弧电泳技术在其表面制备羟基磷灰石涂层, 再利用水热合成对微弧电泳涂层进行封孔。利用 XRD、SEM、AFM 等分析手段对涂层显微结构进行分析, 利用体外浸泡实验和电化学实验对涂层耐腐蚀性能及其对钙磷盐的诱导特性进行了评价。**结果** 在电解抛光电流 0.14 A、抛光时间 2 min 的工艺条件下进行电解抛光预处理, 可以提高基体和涂层的结合性能。由于骨螺钉的特殊形状, 在微弧电泳电解液中添加丙三醇, 并通过调整电解液中丙三醇含量优化微弧电泳工艺 (电压 155 V, 反应时间 20 min), 能有效抑制尖端放电现象, 防止膜层组织疏松和大量的氧化物堆积, 以及涂层剥落甚至基体烧蚀的现象。再优化水热合成工艺参数 (处理液 pH 值 8.5, 反应时间 1.5 h, 反应温度 393 K) 对微弧电泳涂层进行封孔, 得到微弧电泳/水热复合涂层。**结论** 微弧电泳/水热复合涂层表面形貌为菜花状结构, 由纳米棒状羟基磷灰石组装而成, 均匀致密, 结晶性好。电化学腐蚀测试表明, 制备复合涂层后, 骨螺钉的腐蚀电流密度降低了一个数量级。在模拟体液中浸泡 6 天, 骨螺钉的形貌依然完整, 说明水热复合涂层在改善生物相容性的同时, 提高了骨螺钉的耐腐蚀性能。但微动摩擦磨损测试显示, 水热复合封孔处理后磨损性能下降。

关键词: 生物镁合金; 骨螺钉; 电解抛光; 微弧电泳; 水热合成; 复合涂层; 羟基磷灰石

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)03-0020-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.03.003

Preparation and Properties of Composite Coating by Micro-Arc Electrodeposition and Hydrothermal Synthesis on Surface of Biodegradable Magnesium Bone Screws

ZHU Shi-jie, WANG Jian-feng, LIU Xin-yu, WANG Li-guo, REN Chen-xing,
CHANG Lei, WANG Jun, GUAN Shao-kang

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: The work aims to control the degradation rate effectively by preparing hydroxyapatite coating on the surface of

收稿日期: 2016-11-27; 修订日期: 2017-02-20

Received: 2016-11-27; **Revised:** 2017-02-20

基金项目: “863”计划 (2015AA033603, 2015AA020301); 河南省重大科技专项 (141100310900)

Fund: Supported by the National High-tech Research and Development Projects (863) (2015AA033603, 2015AA020301) and the Major Science and Technology Projects in Henan Province (141100310900)

作者简介: 朱世杰 (1966—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为生物材料及器件表面改性。

Biography: ZHU Shi-jie (1966—), Male, Doctor, Professor, Research focus: biological materials and surface engineering.

通讯作者: 关绍康 (1962—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为轻合金材料设计、制备及精密加工。

Corresponding author: GUAN Shao-kang (1962—), Male, Doctor, Professor, Research focus: light alloy material design, preparation and precision machining.

biomagnesium alloy bone screws. Coating was prepared on the surface of bone screws with complex morphology by means of micro-arc electrophoresis and hydrothermal synthesis. First, electrolytic polishing was used to pretreat the surface of bone screws. Subsequently, amorphous hydroxyapatite coating was prepared on the surface by virtue of micro-arc electrophoresis. Finally, the micro-arc electrodeposition coating was sealed by virtue of hydrothermal synthesis to obtain hydroxyapatite composite coating is with high purity and good crystallinity. Microstructures, morphology and composition of the composite coating were characterized by XRD, SEM, AFM etc. In vitro immersion test and electrochemical experiment were carried out in T. Kokubo's stimulated body fluid (SBF) to evaluate the corrosion resistance and the ability to induce the precipitation of calcium orthophosphates of this composite coating. Electrolytic polishing pretreatment was carried out provided with electrolytic polishing current of 0.14 A and polishing time of 2 min, so as to improve binding strength between the substrate and coating. In the process of micro-arc electrophoresis, serious tip discharge was observed on surface due to its specific shape of the bone screws. The addition of glycerol into the micro-arc electrophoresis electrolyte could effectively restrain the electric discharge phenomena in the tip, and prevent porosity of the film structure, deposition of numerous oxides, exfoliation of the coating and even ablation of the matrix by adjusting the content of glycerol in the electrolyte and optimizing the micro-arc electrophoresis process (voltage of 155 V and reaction time of 20 min). Then the micro-arc electrophoresis coating was sealed by optimizing hydrothermal synthesis parameters (pH 8.5, reaction time of 1.5 h and reaction temperature 393k) to form HA composite coating. The morphology of micro-arc electrophoresis/hydrothermal synthesis composite coating is cauliflower-like structure assembled by hydroxyapatite nano rods. The coating is uniform, compact and of good crystallinity. The electrochemical corrosion test shows that, corrosion current density of the bone screws with the composite coating decreases by one order of magnitude, and morphology of the bone screws is still intact after 6 days of immersion in simulated body fluid, indicating that micro-arc electrophoresis/hydrothermal composite coating could improve biocompatibility to some extent and especially the corrosion resistance. However, the fretting friction-wear test shows that the wear resistance decreases after hydrothermal composite sealing.

KEY WORDS: biomagnesium alloy; bone screws; electrolytic polishing; micro-arc electrophoresis; hydrothermal synthesis; composite coating; hydroxyapatite

镁及其合金与自然骨具有相似的密度、弹性模量以及屈服强度,可以有效避免应力遮挡效应^[1,2];同时具有可降解性以及良好的生物相容性,是理想的骨科固定材料。制约其临床应用的主要因素之一是降解速率过快,镁合金在植入生物体后三个月内会降解消失,无法在骨折完全愈合前维持其力学性能^[3,4],不能满足骨骼重建的服役期要求。因此,镁合金能否成为医用骨科固定材料的关键在于对其降解速率的控制。通过对医用镁合金器件进行表面涂层,可以延缓在植入初级腐蚀介质对基体的腐蚀,从而保证在骨组织愈合初期的力学完整性。表面改性的方式主要有^[5-12]:离子注入、电化学沉积、等离子喷涂、溶胶凝胶、水热合成微弧氧化技术以及电泳电沉积方法等。

为了有效地控制镁合金骨螺钉的降解,本文以具有复杂形状的镁合金骨螺钉为研究对象,采用微弧电泳^[12]/水热^[13]复合方法在其表面制备纯度高、结晶性好的羟基磷灰石复合涂层,从而有效控制其降解速率。微弧电泳/水热复合涂层具有以下几个优点:不受几何形状的限制,可对形状复杂的试样进行表面处理;可以在较低的温度下形成结合强度好、厚度可观的保护性涂层,不会影响镁合金基体组织和力学性能;制备过程中,试样表面均暴露在水溶液环境中,保证了涂层的完整性;对微弧电泳涂层表面进行封孔,大大减少了孔隙率,提高了涂层的致密性和耐腐蚀性能,能进一步延缓基体的腐蚀;将微弧电泳涂层

中的非晶态羟基磷灰石转变为纯度高、结晶性好的纳米棒状羟基磷灰石,对生物相容性有了一定程度的改善。因此直接利用微弧电泳/水热复合方法在骨螺钉表面制备涂层,对于控制镁合金的降解速率和医用镁合金的临床应用具有一定的意义。

1 试验

1.1 涂层制备

采用热挤压态 Mg-2Zn-1Ca 合金作为骨螺钉的基体材料,利用数控车床加工为骨螺钉,其形貌如图 1。骨螺钉的尺寸为:螺帽外径 8.0 mm,螺纹外径 4.0 mm,内径 3.0 mm,螺距 1.0 mm,槽深 1.0 mm,总长度 8.0 mm。在丙酮+无水乙醇混合溶液中对骨螺钉进行超声波清洗。利用磷酸+无水乙醇+丙三醇溶液对镁合金骨螺钉进行电解抛光处理,再在无水乙醇中进行超声清洗,之后干燥。然后,在由磷酸钠、氢氧化钾、氟化钾、丙三醇和羟基磷灰石颗粒配制的微弧电泳处理液中对骨螺钉进行微弧电泳处理,获得含有非晶态羟基磷灰石的微弧电泳涂层,不锈钢板作为阴极,镁合金骨螺钉与纯镁丝相连作为阳极。最后,利用乙二醇四乙酸二钙、磷酸二氢钾和氢氧化钾配制的水热处理液进行水热合成,对微弧电泳涂层进行封孔。

优生长。水热过程中容易生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 影响涂层的降解性和生物相容性, 但根据 XRD 分析, 复合涂层中没有出现 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的特征峰, 说明在本试验条件下制备的羟基磷灰石涂层具有纯度高、结晶性好的特点。羟基磷灰石的分子结构和钙磷比与骨组织相似性高, 植入人体后, 和骨界面形成强化学键, 其中的钙磷在体液的作用下溢出, 诱导新骨组织生长, 加速骨组织愈合。文献[16]中指出, 羟基磷灰石结晶性差, 降解速度过快会破坏涂层的完整性, 影响与骨组织的结合, 同时剥落的涂层碎片也会引起巨噬细胞的吞噬反应, 造成局部环境酸性较高, 而酸性环境又会进一步加速涂层的降解, 造成植入物的失效; 而结晶性较好的羟

基磷灰石能保持涂层完整, 并完全被骨组织覆盖。

2.2 涂层的形貌

图 4 是镁合金骨螺钉微弧电泳涂层, 可以看出: 涂层孔径尺寸小, 微孔致密, 无疏松层, 涂层均匀平整; 骨螺钉尖端和螺纹完整, 没有发生尖端放电现象。图 5 为水热复合涂层形貌, 可以看出利用水热合成法在镁合金骨螺钉表面制备复合涂层, 涂层形貌均匀致密, 没有明显的缺陷凸起。骨螺钉尖端 (图 5b) 和骨螺钉底部 (图 5c) 的扫描照片没有明显的差异, 说明可以利用水热合成法对形状复杂的镁合金骨螺钉微弧电泳涂层进行封孔。图 5d 为图 5b 中圆圈部位

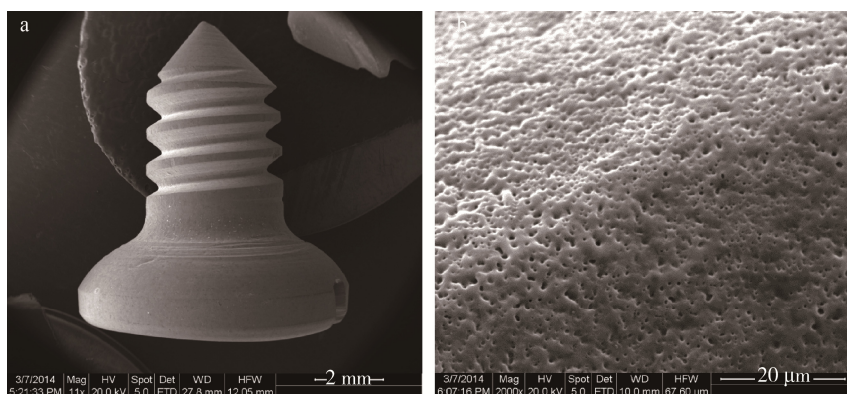


图 4 骨螺钉微弧电泳涂层微观形貌

Fig.4 Surface microtopography of micro-arc electrodeposition coating

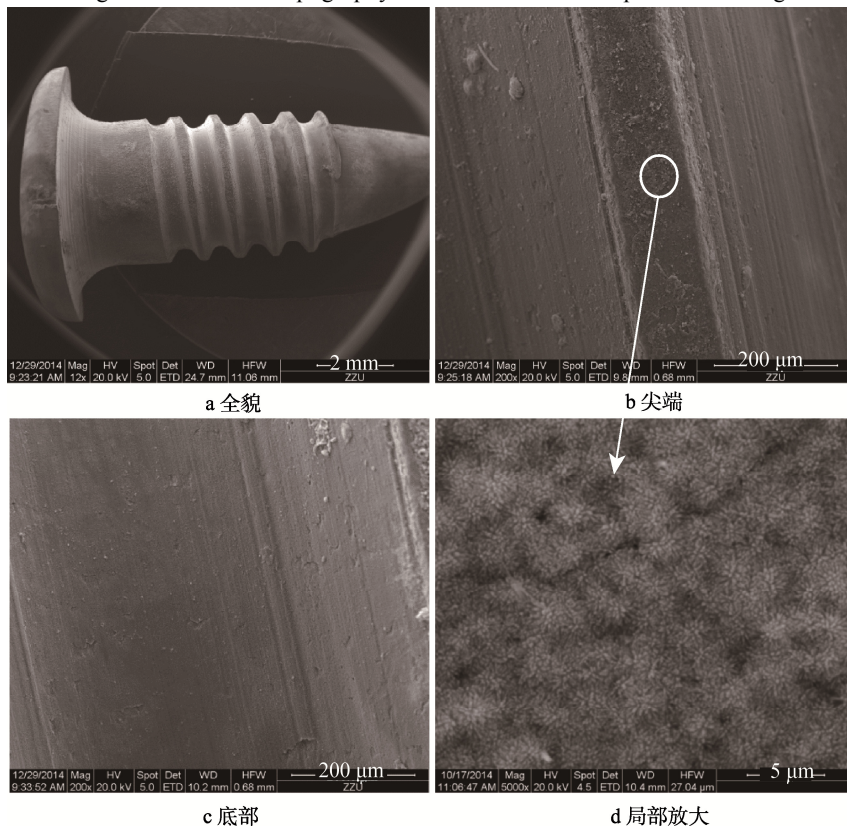


图 5 骨螺钉水热复合涂层形貌

Fig.5 Surface microtopography of hydrothermal synthesis of coating: (a) general view; (b) tip; (c) bottom; (d) partial enlarged drawing

的放大照片,涂层为菜花状结构,由纳米棒状组装而成,纳米尺度的羟基磷灰石更有利于成骨细胞的粘附和增殖,改善涂层的生物相容性。

图6为水热反应前后涂层的原子力显微形貌图。微弧电泳涂层的三维形貌图(图6a)显示微弧电泳表面的熔融突起具有类似火山口形貌的特点。图6b为水热复合涂层的三维形貌图,可以看出水热复合涂层表面由纳米级细小棒状结构所组成,结合XRD分析可知这些细小棒状为羟基磷灰石。基体表面熔融突起的形态特征大大削减,同时使微弧电泳涂层光滑的表面变得粗糙不平。与微弧电泳涂层的微米级结构相比,纳米级的水热复合涂层表面晶界增多,

有利于促进成骨细胞在涂层表面的粘附和增殖。对整个平面的粗糙度进行计算,微弧电泳涂层表面粗糙度 R_a 为 193.207 nm,而水热复合后涂层 R_a 为 112.463 nm。从图中可以看出,微弧电泳涂层的微孔孔径尺寸为 3~5 μm ,水热复合涂层的微孔孔径尺寸为 1~2 μm 。与微弧电泳涂层相比,水热处理降低了涂层的孔隙率和孔径尺寸,有利于降低涂层的粗糙度,提高涂层的耐腐蚀性能。水热复合涂层中的羟基磷灰石具有骨诱导作用,能加速骨组织愈合,而粗糙度在 20~120 nm 之间有利于骨细胞的粘附和骨组织的生长^[17],提高植入材料和周围骨组织的结合力,延长使用寿命。

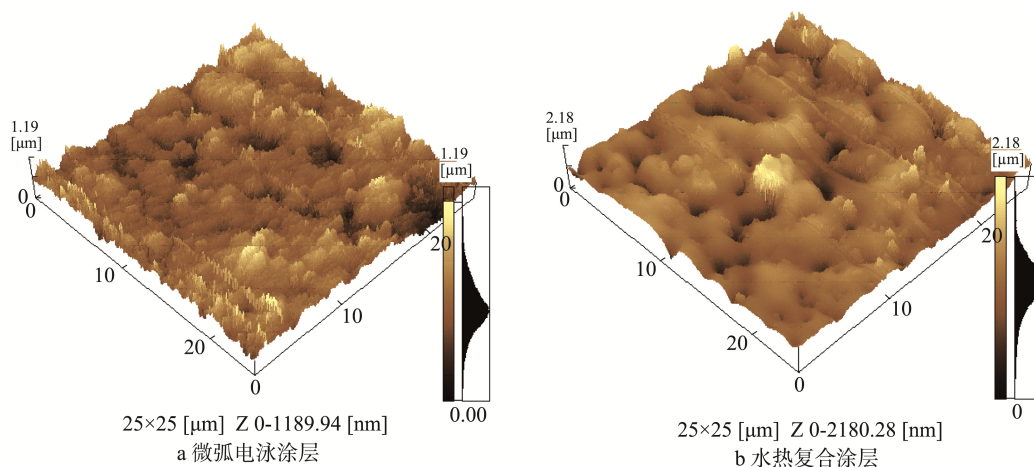


图6 水热反应前后涂层原子力显微形貌图

Fig.6 3-dimension surface images obtained by the AFM: (a) micro-arc electrodeposition coating, (b) hydrothermal synthesis of coating

2.3 电化学腐蚀性能测试

图7为Mg-Zn-Ca基体、微弧电泳涂层和水热复合涂层骨螺钉在模拟体液中的极化曲线。表2是根据塔菲尔外推法得出的三种骨螺钉试样的腐蚀电位和腐蚀电流密度。由表2可知,镁合金基体的腐蚀电位是-1.78 V,腐蚀电流密度为 $1.473 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 。经过微弧电泳处理后,腐蚀电位提高了 50 mV,腐蚀电流密度降低了一个数量级。而制备水热复合涂层后,腐蚀电位继续提高了 150 mV,腐蚀电流密度达到了 10^{-6} 数量级。

镁合金骨螺钉试样进行微弧电泳制备涂层后,虽然腐蚀电位有了一定程度的提高,说明涂层对基体有一定的保护作用,但是由于微弧电泳涂层本身具有很多微孔,这些微孔一方面增加了涂层暴露在腐蚀介质中的面积,另一方面为腐蚀介质渗入到基体内部提供了离子通道,因此单纯的微弧电泳涂层对基体的保护作用是十分有限的。通过水热合成法制备复合涂层,微弧电泳涂层表面的微孔被结构为纳米棒状的羟基磷灰石填充,有效阻止了腐蚀介质的渗入,因此使骨螺钉试样的腐蚀电位和腐蚀电流密度有了进一步的改善。由于镁合金骨螺钉尖角很

多,这些部位因应力集中而造成的腐蚀尤为严重,所以复杂形状的植入物对于耐腐蚀性能要求尤其严格。如果在植入体内后,骨螺钉表面涂层腐蚀剥落,会引起巨噬细胞的吞噬反应,造成涂层的加速降解,从而造成植入物的失效。采用水热合成法对微弧电泳涂层进行封孔,对骨螺钉基体的保护更强并且也更稳定,达到了预期目的。

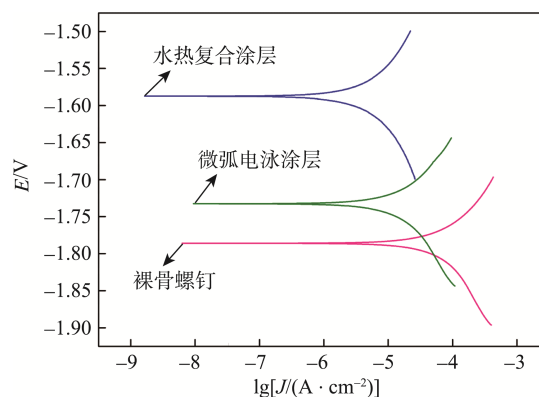


图7 在模拟体液中的极化曲线

Fig.7 Polarization curve in T. Kokubo's simulated body fluid

表 2 裸骨螺钉和两种不同涂层骨螺钉的
腐蚀电位和腐蚀电流密度
Tab.2 Corrosion potential and corrosion current
density of bare bone screw and coating

试样	Mg-Zn-Ca 基体	微弧电泳涂层	水热复合涂层
E/V	-1.78	-1.73	-1.58
$J/(A \cdot cm^{-2})$	1.473×10^{-4}	5.066×10^{-5}	2.416×10^{-6}

2.4 浸泡试验

图 8 为微弧电泳涂层和水热涂层在模拟体液中浸泡 3 天和 6 天后的腐蚀形貌,从图中可以明显看出,螺帽的腐蚀要比螺纹部分慢。分析原因:一方面是因为骨螺钉螺纹部分在加工过程中残余应力较大,致使尖端部分存在较多的缺陷,从而在模拟体液中容易被腐蚀;另一方面,螺纹部分形状尖锐,在浸泡过程中与模拟体液的接触面积大,所以腐蚀更为严重。图 8a 为微弧电泳骨螺钉浸泡 3 天后的形貌,可以明显看出尖端的局部腐蚀现象严重,螺纹的形貌被破坏,说明单纯的微弧电泳涂层不能保证骨螺钉植入体内后依然保持良好的力学性能;而水热复合涂层骨螺钉浸泡 3 天后形貌依然完整,如图 8b 所示,尖端也没有出现明显的腐蚀坑,说明通过水热合成在微弧电泳涂层表面制备的羟基磷灰石涂层可以保证骨螺钉在

植入初期力学性能的完整。随着浸泡时间延长,如图 8c 所示,浸泡 6 天后微弧电泳涂层腐蚀加剧,尤其是螺纹部分出现了很大的腐蚀坑,腐蚀层变得非常疏松,在应力环境中很容易发生剥落,造成涂层失效。而如图 8d 所示,浸泡 6 天后水热复合涂层虽然在某些地方发生了明显的点蚀,但是没有出现腐蚀坑和涂层剥落现象,骨螺钉形貌依然完整。这说明水热复合涂层在一定程度上防止了腐蚀介质沿微孔的渗入,明显提高了骨螺钉试样的耐腐蚀性能,使涂层能够在植入体内后保持较长时间的完整。

图 9 为两种不同涂层骨螺钉浸泡 6 天后的微观腐蚀形貌,此时微弧电泳涂层骨螺钉腐蚀非常严重,如图 9a 所示,腐蚀坑的尺寸和深度都有了进一步的扩展,尖端已经出现了明显的涂层剥落现象,底部腐蚀裂纹也进一步扩展加深,出现了严重的翘起,极易剥落。而水热复合涂层骨螺钉浸泡 6 天后,依然保持着平整的表面,如图 9b 所示,尖端虽然开始出现了腐蚀裂纹,但是没有发生局部腐蚀现象,底部裂纹数目增多并逐渐发生扩展,此时骨螺钉螺纹形貌依然没有发生明显改变,说明水热复合涂层有效阻止了腐蚀介质的渗入,提高了涂层对基体的保护作用。

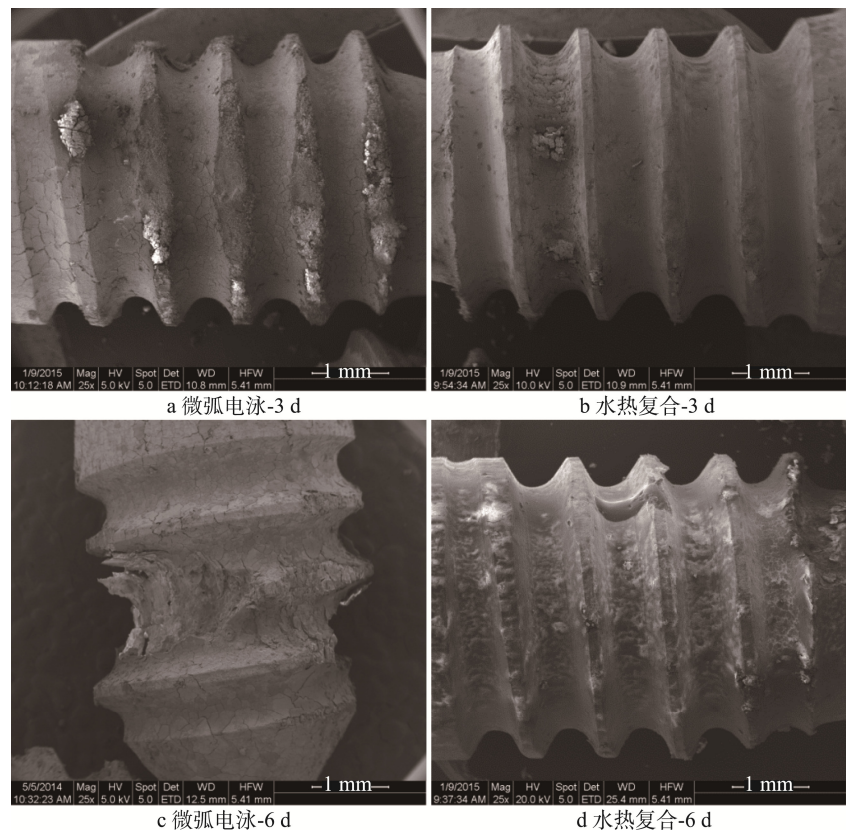


图 8 两种不同涂层骨螺钉浸泡不同时间后的腐蚀形貌

Fig.8 Surface microtopography after three days and six days immersion in T. Kokubo's simulated body fluid:
(a) micro-arc electrodeposition coating-3d; (b) hydrothermal synthesis of coating-3d; (c) micro-arc
electrodeposition coating-6d; (d) hydrothermal synthesis of coating-6d

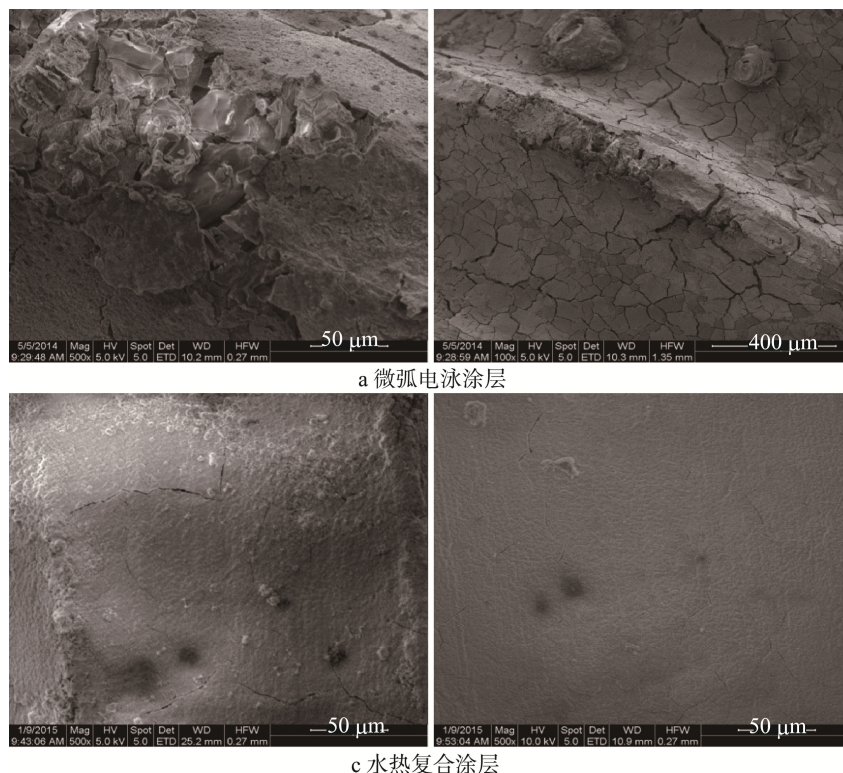


图 9 两种不同涂层骨螺钉浸泡六天后腐蚀形貌

Fig.9 Surface microtopography after six days immersion in T. Kokubo's simulated body fluid:
(a) micro-arc electrodeposition coating; (b) hydrothermal synthesis of coating

2.5 析氢试验

图 10 为裸骨螺钉和两种不同涂层骨螺钉浸泡 7 天后析出氢气含量的变化和对比, 由图中可以直观看出, 随着浸泡时间的延长, 三种试样在模拟体液中析出氢气的量逐渐增加, 但增加趋势放缓。制备涂层后, 骨螺钉的析氢量均有所减少, 水热复合涂层析氢量的减少尤为明显。浸泡 5 天后, 微弧电泳涂层骨螺钉析

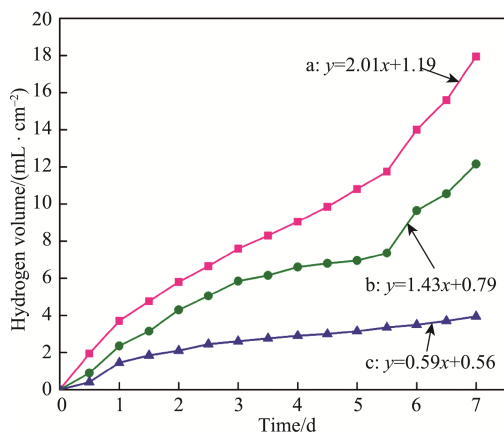
(a) bare bone screw; (b) micro-arc electrodeposition coating;
(c) hydrothermal synthesis of coating图 10 裸骨螺钉和两种不同涂层骨螺钉浸泡 7 天
析出氢气含量的变化

Fig.10 The value variation of hydrogen-evolution content after seven days immersion in T. Kokubo's simulated body fluid

氢量突然增多, 说明微弧电泳涂层已经被腐蚀穿透, 暴露出裸基体, 此时的涂层已经失效。这表明微弧电泳涂层在植入初期能够在一定程度上减缓基体的腐蚀, 但是由于表面存在大量腐蚀介质渗入的离子通道, 这种减缓作用非常有限。浸泡 7 天后, 水热复合涂层析出氢气的含量约为微弧电泳涂层的 1/3。水热复合涂层可以将涂层腐蚀速率控制在均一的范围之内, 保证骨螺钉在植入人体内后均匀降解。

2.6 微动摩擦磨损测试

分别取微弧电泳涂层和水热复合涂层各 3 个平行试样, 采用微动摩擦磨损试验机对摩擦系数进行测量。在生理盐水润滑条件下, 摩擦副经过 50 m 磨合后, 摩擦系数逐渐趋于稳定。微弧电泳涂层的平均摩擦系数为 0.215, 水热复合涂层的平均摩擦系数为 0.248。通过对磨损率进行计算得出, 微弧电泳涂层磨损率为 $3.324 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 水热复合涂层的磨损率为 $5.277 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。涂层的微动磨损机制主要为磨粒磨损、出现剥层以及氧化磨损。分析原因: 一方面是由于微弧电泳涂层表面较为粗糙, 存在大量的微孔, 在摩擦磨损过程中模拟体液可以进入微孔中, 防止了粘着的发生^[18]; 另一方面是由于微弧电泳涂层硬度高, 在摩擦过程中减轻了磨粒磨损的现象。

3 结论

1) 电解抛光预处理可以提高基体和涂层的结合性能。

2) 通过对微弧电泳工艺进行优化, 确定丙三醇含量, 在微弧电泳电压 155 V、反应时间 20 min 的工艺条件下, 成功在镁合金骨螺钉表面制备出结合性能良好的微弧电泳涂层, 并明显地抑制了骨螺钉的尖端放电和膜层疏松现象。通过水热合成对微弧电泳涂层进行封孔, 制备了纯度高、结晶度好的羟基磷灰石复合涂层。

3) 复合涂层表面形貌为菜花状结构, 由纳米细小棒状羟基磷灰石组成, 均匀致密, 有利于促进成骨细胞在涂层表面的粘附和增殖, 从而提高了涂层的细胞相容性。

4) 单纯的微弧电泳涂层表面存在微孔, 为腐蚀介质的渗入提供了离子通道。利用水热合成进行封孔后, 在延缓腐蚀的同时, 可以诱导钙磷盐沉积, 具有诱导性能; 但微动摩擦磨损测试显示, 水热复合封孔处理后磨损性能下降。

参考文献:

- [1] BÖSTMAN O, PIHLAJAMÄKI H. Clinical Biocompatibility of Biodegradable Orthopaedic Implants for Internal Fixation: A Review[J]. *Biomaterials*, 2000, 21(24): 2615—2621.
- [2] HABIBOVIC Pamela, GROOT Klaas De. Osteoinductive Biomaterials-properties and Relevance in Bone Repair[J]. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 2007, 1(1): 25—32.
- [3] WITTE F, KAESE V, HAFERKAMP H, et al. In Vivo Corrosion of Four Magnesium Alloys and the Associated Bone Response[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(17): 3557—3563.
- [4] ULLMANN Berit, REIFENRATH Janin, DZIUBA Dina, et al. In Vivo Degradation Behavior of the Magnesium Alloy LAMd442 in Rabbit Tibiae[J]. *Materials*, 2011, 4(12): 2197—2218.
- [5] WU Guo-song, GONG Li, FENG Kai, et al. Rapid Degradation of Biomedical Magnesium Induced by Zinc Ion Implantation[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(4): 661—663.
- [6] WANG Huanxin, GUAN Shaokang, WANG Xiang, et al. In Vitro Degradation and Mechanical Integrity of Mg-Zn-Ca Alloy Coated with Ca-deficient Hydroxyapatite by the Pulse Electrodeposition Process[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6(5): 1743—1748.
- [7] 高亚丽, 熊党生. 医用镁合金等离子喷涂羟基磷灰石涂层研究[J]. *材料热处理学报*, 2011, 32(1): 109—113.
GAO Yali, XIONG Dangsheng. Study on Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coating on Magnesium Alloy[J]. *Transactions Materials and Heat Treatment*, 2011, 32(1): 109—113.
- [8] HAHN Byung-Dong, PARK Dong-Soo, CHOI Jong-Jin, et al. Aerosol Deposition of Hydroxyapatite-Chitosan Composite Coatings on Biodegradable Magnesium Alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(8/9): 3112—3118.
- [9] TOMOZAWA Masanari, HIROMOTO Sachiko, HARADA Yoshitomo. Microstructure of Hydroxyapatite-coated Magnesium Prepared in Aqueous Solution[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(20): 3243—3247.
- [10] LIN Xiao, YANG Xiaoming, TAN Lili, et al. In Vitro Degradation and Biocompatibility of a Strontium-containing Micro-arc Oxidation Coating on the Biodegradable ZK60 Magnesium Alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 288(2): 718—726.
- [11] GAO Junheng, GUAN Shaokang, CHEN Jun, et al. Fabrication and Characterization of Rod-like Nano-hydroxyapatite on MAO Coating Supported on Mg-Zn-Ca Alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(6): 2231—2237.
- [12] MA Xun, ZHU Shijie, WANG Liguang, et al. Synthesis and Properties of a Bio-composite Coating Formed on Magnesium Alloy by One-step Method of Micro-arc Oxidation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 590: 247—253.
- [13] ZHU Yanying, ZHAO Qing, ZHANG Yunhong, et al. Hydrothermal Synthesis of Protective Coating on Magnesium Alloy Using De-ionized Water[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(11): 2961—2966.
- [14] 徐玲, 黄妍斐, 徐家壮, 等. 超高分子量聚乙烯人工关节研究进展[J]. *中国材料进展*, 2014, 33(4): 244—253.
XU Ling, HUANG Yanfei, XU Jiazhuang, et al. The Research Progress of Ultra High Molecular Weight Polyethylene for Artificial Joint[J]. *Materials China*, 2014, 33(4): 244—253.
- [15] 高军恒. 纳米 HA/Mg₃(PO₄)₂ 复合涂层的制备及腐蚀性能和细胞相容性研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2011.
GAO Junheng. Study on Fabrication of HA/Mg₃(PO₄)₂ Composite Coating and Its Anticorrosion and Cellular Biocompatibility[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2011.
- [16] 薛卫昌, 郑学斌, 刘宣勇, 等. 羟基磷灰石涂层的结晶度对其在体内的降解及成骨性能的影响[C]//第七届国际热喷涂研讨会暨第八届全国热喷涂年会论文集. 珠海: [出版者不详], 2004.
XUE Weichang, ZHENG Xuebin, LIU Xuanyong, et al. Crystallinity of Hydroxyapatite Coating on the Properties of its Degradation and Osteogenesis in the Vivo[C]// Proceedings of the 7th International Hot Spraying Workshop and Annual Meeting of the Eighth National Thermal Spraying. Zhuhai: [s. n.], 2004.
- [17] LORD Megan S, FOSS Morten, BESENBACHER Flemming. Influence of Nanoscale Surface Topography on Protein Adsorption and Cellular Response[J]. *Nano Today*, 2010, 5(1): 66—78.
- [18] 蒋书文, 尹光福, 郑昌琼, 等. 钛合金表面类金刚石碳梯度薄膜的摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2001, 21(3): 167—171.
JIANG Shuwen, YIN Guangfu, ZHENG Changqiong, et al. Friction and Wear Behavior of DLC Gradient Film on Ti6Al4V Alloy Substrate in Sliding Against Ultra-high Molecular Weight Polyethylene[J]. *Tribology*, 2001, 21(3): 167—171.