

特约专栏

镁基生物材料表面改性及其生物相容性的研究与发展现状

乔丽英^{1,2}, 高家诚^{1,2}, 王 勇²

(1. 重庆大学国家镁合金研究中心, 重庆 400044)

(2. 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045)

摘要: 利用镁及镁合金耐蚀的特点, 发展新型医用可降解的镁基生物材料引起广泛关注, 成为当今金属生物材料领域新的研究热点。表面改性方法是控制镁基材料降解速率和改善生物活性的重要手段, 是当前镁基生物材料研究的重要内容之一。文章介绍了镁基生物材料的性能优势, 综述了当前镁基生物材料表面改性的研究进展及改性后材料的生物相容性, 评述了各种改性方法的特点和当前研究重点, 并展望了镁基材料未来表面改性的研究方向和前景。

关键词: 镁及镁合金; 生物材料; 表面改性; 生物活性; 生物相容性

中图分类号: TQ132.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)04-0023-07

Research and Development of Surface Modification and Biocompatibility of Magnesium-Based Biomaterials

QIAO Liying^{1,2}, GAO Jiacheng^{1,2}, WANG Yong²

(1. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: The potentialities of magnesium in biodegradable biomaterial field have caused great interests recently. Surface modification is an important method to control the degradation rate and improve the biological activity of magnesium-based materials. The latest research progress in surface modification of magnesium-based materials and the biocompatibility of modified materials are reviewed, and the characteristics and research focus of various modification methods are described. The future research direction and the prospects of magnesium-based biomaterials are also put forward.

Key words: magnesium and its alloys; biomaterials; surface modification; bioactivity; biocompatibility

1 前言

生物材料与人类身体健康水平和生活质量息息相关, 已成为各国经济发展的新增长点。镁及镁合金(镁基材料)有着优越的生物相容性和力学相容性, 有望成为可降解的金属硬组织替代材料, 是生物材料领域新的研究热点。镁合金作为硬组织植入材料具有众多优势: ①镁是人体所必需的常量元素, 是动物体内含量仅次于钙、钠、钾的元素, 是细胞内含量仅次于钾的阳离子, 植入物的生物安全性可通过控制镁基材料的降解速率得到保障^[1]; ②镁与人体骨的力学性能极为接近, 纯镁的密度为 1.74 g/cm³ (人体密质骨密度 1.75 g/cm³), 弹性模量为

45 GPa 左右, 较其它医用金属材料更接近人骨的弹性模量(20 GPa 左右), 镁基材料作为植入物可有效地避免应力遮挡效应(如表 1 所示)^[2]; ③由于镁合金的可降解吸收性, 可以免除患者二次手术所带来的痛苦和经济负担, 也可避免植入物长期留存而造成的其他病变; ④与其它类型可降解材料相比, 镁合金具有明显优异的强韧性能和可加工性能; ⑤镁的资源丰富, 价格相对低廉。

镁合金作为人体植入材料的关键问题之一是要能合理调控其在人体中的降解速度。由于镁标准电极电位为 -2.37 V(SCE), 化学性质极为活泼^[3], 而人体环境是由有机酸、Cl⁻ 离子等构成的恒温(37 ℃)电解质, 加之蛋白质、酶和细胞的作用, 镁基植入体可能发生较快速度的腐蚀降解, 导致植入体过早地丧失功能性, 生物相容性也随之降低, 超出人体所能承受的极限。表面改性技术是解决这一问题的重要方法之一, 并且也是改善材料生物活性的有效手段。镁基材料能否成为医用可降解

收稿日期: 2010-03-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30670562)

通信作者: 高家诚, 男, 1947 年生, 教授, 博士生导师

表 1 医用金属材料与人骨的性能比较

Table 1 Comparisons of properties among metal biomaterials with bone

Physical and mechanical properties	Human bone	Magnesium or magnesium alloys	Titanium alloy	Cobalt-based alloys	Stainless steel
Density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.8 ~ 2.1	1.74 ~ 2.0	4.4 ~ 4.5	8.3 ~ 9.2	7.9 ~ 8.1
Modulus of elasticity/GPa	3.21	41 ~ 45	110 ~ 117	230	189 ~ 205
Compressive yield strength/MPa	130 ~ 180	65 ~ 100	758 ~ 1117	450 ~ 1000	170 ~ 310
Fracture toughness/ $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	3.6	15 ~ 40	55 ~ 115	—	50 ~ 200

材料, 另一个重要问题是材料的生物相容性是否满足生物材料的要求。材料的生物相容性研究一直是生物材料研究中的重要内容, 尤其是对于新开发的材料, 具有合格的生物相容性是镁基材料成为生物材料的基础和前提, 也是镁基材料的表面改性的另一重要目标。

2 表面改性及其生物相容性研究现状

有关镁合金表面处理的研究很多, 以前主要是针对镁在工业中的应用。目前, 在生物材料应用领域, 对提

高其表面性能的表面处理方法已进行了初步的探索(如图 1 所示), 主要方法有: 化学转化处理、阳极氧化和微弧氧化、强束流改性(激光束、电子束、离子束)、磷酸钙涂层、有机涂层等。

2.1 稀土转化膜

转化膜是镁合金腐蚀防护中广泛应用的方法。转化膜有许多类型, 包括铬酸盐转化膜, 磷酸、高锰酸钾转化膜, 锡酸盐转化膜, 钴酸盐转化膜, 稀土转化膜等。稀土转化膜的工艺参数少、成本低廉、无毒环保, 且能

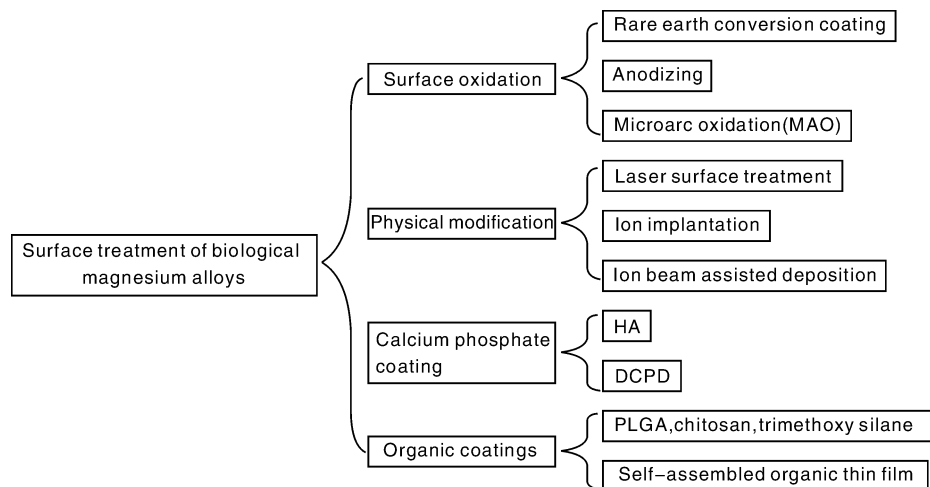


图 1 生物镁合金表面处理方法

Fig. 1 The surface modification methods of bio-magnesium alloys

在短时间内使镁及镁合金的耐蚀性能提高, 因而逐渐受到人们青睐。稀土转化处理一般是将金属置于含稀土离子的溶液中, 浸泡一段时间(化学浸泡法)或将金属作为阴极通电极化(阴极极化法); 还有通过对金属采用 2 步或多步工序处理来获得具有双层或多层结构的转化膜。目前, 已有学者将稀土转化膜处理用于镁基生物材料改性的尝试。

Rudd 等^[4]对镁和镁合金 WE43 使用稀土盐(用 Ce, La, Pr 的硝酸盐)溶液, 在材料表面制备肉眼可见的稀土转化膜, 处理过试样的阳极溶解电流密度比未处理时明显下降。不过, 形成的转化膜薄, 厚度不均且有微孔, 随着在腐蚀介质中停留时间的延长, 因环境介质沿

膜孔隙渗入引起基体腐蚀, 导致耐蚀性有所降低。Brunelli 等^[5]对镁和 AZ91, AM50 合金在 CeCl_3 和 H_2O_2 的溶液中形成的稀土转化膜进行研究, 发现未进行盐酸预处理得到的转化膜不致密、不均匀, 呈现龟裂泥土状, 而经过盐酸预处理的转化膜更致密、厚度更大。此转化膜在含有氯离子的腐蚀介质中浸泡 5 d 未出现点蚀现象。以上是稀土转化膜对提高工业镁合金耐蚀性的较早的具代表性的研究。

作者所在课题组利用 CeCl_3 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 2 种不同浓度的溶液对纯镁进行表面改性处理, 结果表明 5 g/L 的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 溶液转化处理的试样在 SBF 溶液中有较好的耐腐蚀性能^[6]。最近, Ng 等用阴极沉积法在纯镁表面

制备 Ce 的钝化膜(用 Ce 的硝酸盐), 再进行水热处理。处理后的试样的腐蚀速率下降了 2 个数量级^[7]。

当前稀土转化膜的研究重点在改善稀土转化膜的均匀性与致密性, 例如在稀土盐溶液中引入强氧化剂和成膜促进剂等物质, 来改善成膜质量, 缩短稀土钝化的浸泡处理时间; 对成膜机理及膜层耐蚀性进行深入研究, 期望能够得到从根本上提高膜质量的方法; 并尝试不同的封孔工艺提高膜层表面的耐蚀性能。由于稀土转化膜工艺研究时间较短, 对成膜及耐蚀机理还缺乏本质的了解, 镁及其合金稀土转化膜层的耐蚀性和稳定性尚不够理想。

2.2 阳极氧化及微弧氧化

阳极氧化处理工艺是一种应用广泛的传统技术, 利用电解作用对镁及其合金进行阳极氧化处理, 可获得具有双层结构的氧化膜(内层为致密层, 外层为多孔层)。

传统阳极氧化的典型工艺是以 20 世纪 50 年代开发的 DOW17 法和 HAE 工艺为代表, 至今仍在广泛应用。这 2 种工艺成膜较好, 但由于处理液(或后处理液)含有对环境对人类健康有危害的铬化物, 因此国内外研究人员都在探索无铬阳极氧化工艺。张永君等^[8]开发出无铬、无磷、无氟绿色环保型电解液, 在 AZ91D 镁合金表面获得了性能优良的氧化膜。此外还有 Anomag, Tag-nite, UBE-5 法等典型工艺^[9]。

基于以上阳极氧化对工业镁合金的改性研究, 张世亮等以 pH 值为 12 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为电解液在 AZ31B 表面制备出阳极氧化膜膜层。经过氧化处理的材料具有良好的耐腐蚀性, 明显降低了材料的溶血率(2.5%), 微核试验亦证实了氧化膜层能够有效地抑制材料的致突变反应, 由改性前的 8.5 ‰降至 4.4 ‰(<5‰合格)^[10]。Hiromoto 通过控制电压在纯镁表面制备不同粗糙度的阳极氧化膜, 结果表明粗糙表面 Ca-P 盐的沉积速度要快于光滑表面, 认为用此阳极氧化膜层和高压蒸气消毒可以控制材料表面磷酸钙盐的沉积速度^[11]。

微弧氧化处理工艺是近年来在阳极氧化基础上兴起的一种表面处理新技术, 这项技术将工作电压引入到高压放电区, 利用微弧区瞬间高温烧结作用直接在金属基体表面原位生长陶瓷膜。微弧氧化所形成的陶瓷膜与基体结合牢固、结构致密, 具有良好的耐磨性、耐蚀性、耐高温和绝缘性能。针对工业领域的应用, 已有学者对微弧氧化膜的生长过程、微观结构、耐蚀性进行了研究, 并对电压、电流密度、频率、占空比等能量参数、处理时间、电解液配方对陶瓷层形成的影响进行了研究^[12-15]。

在此基础上, 吴婕等通过微弧氧化工艺使覆膜 AZ91D

镁合金在 Hank's 溶液中的开路电压由 -1.578 6 V 提高到 -0.430 1 V, 腐蚀电流密度由 $0.028\ 7\ \text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 $2.045\ 6 \times 10^{-7}\ \text{A}/\text{cm}^2$ 。生物相容性实验研究表明, 微弧氧化表面改性后的镁合金无明显的细胞毒性, 急性毒性实验结果无毒; 微生物回复突变实验结果为阴性, 不具有点突变诱变性; 无明显的致敏作用; 溶血率为 1.10%, 口腔粘膜刺激实验未见异常组织学反应^[16]。Shi 也在纯镁表面制备微弧氧化涂层, 并进一步通过 sol-gel 法用 TiO_2 层封孔, 极大地提高了镁在 Hanks' 溶液中的耐蚀性^[17]。

当前微弧氧化研究主要集中在电源工艺参数、电解液配方等方面。通过控制电解液成分、氧化过程中的能量分配, 探索工艺条件与所得膜层质量之间的规律及最佳工艺条件。总的来说, 微弧氧化工艺仍存在许多问题, 如膜层的均匀性、致密性不理想, 弧氧化陶瓷层脆性大, 生产过程中能耗较大, 电解液冷却困难, 后续处理比较麻烦, 还有可能发生烧结能量过分集中而产生过烧或基体烧蚀现象等。

2.3 强束流改性技术

强束流主要指激光束、电子束、离子束。利用强束流对镁合金进行表面改性的研究还比较少。激光束、电子束都是利用高能量束流直接作用于靶材表面, 利用产生的热效应, 使材料表面和次表面层瞬间经受急热和急冷, 从而达到材料表面改性的目的。

激光表面改性技术具有对基体热影响小和易于实现自动化的优点, 而且在使用高能量激光时, 可以控制温度, 在处理材料时不需要真空等苛刻条件^[18]。Yue 和 Wang 等人对 SiC 增强 ZK60 镁基复合材料进行激光表面熔敷 Al-Si 合金^[19], 结果表明, 熔敷层与基体结合良好, 与未经处理试样相比, 激光熔敷表面的腐蚀电流密度至少降低 2 个数量级。激光表面合金改性是一种快速凝固的金属表面改性过程, 多采用与基材不同种类的材料以期提高基材的耐磨及耐腐蚀性能。激光表面合金化既可以是基材中固熔添加的硬质点, 也可能是原位生成, 工艺方式灵活, 有望成为解决轻合金材料表面性能欠佳问题的不可替代的技术, 将得到更大的发展。但镁合金激光表面处理仍然存在一些有待解决的问题, 如激光重熔表面硬度的提高, 熔敷层合金的均匀化, 熔敷材料及工艺的优化等。

相比而言, 离子注入的方法近来较多地被用于改善镁基生物材料的腐蚀行为。何芳, 万怡灶等对镁钙合金进行 Zn 离子注入改性。结果表明, Zn 离子注入后, 镁钙合金表面硬度和弹性模量略有增大, 极化阻力下降, 有利于镁钙合金表面稳定保护层的形成而使其耐蚀性提

高^[20]。另外, Yang 等也研究了在 AZ31 表面借助离子束辅助沉积 (IBAD) 技术制备的 CN 涂层对腐蚀行为的影响^[21]。

刘成龙等等离子注入铝、锆及钛于 AZ91 表面, 表层是铝、锆、钛及少量氧化镁。作者认为 Ti 离子注入所得氧化膜更致密, 增加了 β -Mg₁₂Al₁₇ 相, 提高了开路电位; Al 离子的注入得到沉积致密的 Al₂O₃ 及较厚的混合氧化层, 提供了最佳的腐蚀保护^[22-23]。张二林用离子电镀得到了无孔的与基体结合紧密约 10 μm 厚的 Ti 涂层, 降低了纯镁腐蚀速率^[24]。

2.4 磷酸钙涂层

磷酸钙以其优越的生物相容性和生物活性为人们所关注。它与人体骨、齿中的无机成分接近, 植入后能够诱导新骨长出, 使材料获得良好的生物活性, 从而令植入物与活体组织良好地结合。多种生物陶瓷和生物玻璃涂层的研究均有报道, 其中羟基磷灰石 (HA) 涂层的研究最多。有关钛金属表面沉积钙磷盐生物活性陶瓷技术的研究较广泛, 包括: 等离子体喷涂、磁控溅射、离子束溅射、脉冲激光法等, 其中等离子喷涂工艺已经得到广泛的应用。

物理沉积方法设备复杂, 工艺参数不易控制, 不能应用于形状复杂的种植体; 所制得的涂层的成分、晶粒度和晶体结构也不易控制, 涂层容易分解。此外, 由于这些生物陶瓷与金属的热膨胀系数相差较大, 涂层中极易产生微裂纹, 因此, 涂层与金属基体之间的界面结合强度也不太理想。通过模拟生物体内无机矿物相形成过程, 在过饱和磷酸钙溶液中沉积钙磷盐涂层, 为现在引起广泛重视的生物仿生矿化方法。此方法是将生物矿化的机理引入到材料的制备中, 在体外模拟机体环境, 以基质材料为模板, 在其表面形成无机矿化物, 并控制无机矿化物的形成过程及成分, 从而制备出具有优异生物学性能的陶瓷涂层。由仿生矿化方法得到的磷灰石的成份更接近于人体骨无机质, 因此有望具有高的生物相容性和骨结合能力^[25-26], 其它液相沉积制备磷酸钙涂层的研究报道也比较多。

Song 等在 AZ91D 合金表面通过电化学沉积方法得到 HA 涂层。研究表明, 在 NaOH 溶液中浸泡 2 h 后, DCPD ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和 β -磷酸三钙 (β -TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 转变为 HA, 此涂层明显减缓了 AZ91D 合金的降解速率^[27]。Wen 等在 AZ31 表面用阴极电沉积的方法制备 HA 涂层, 并进行碱热处理。得到的 DCPD (二水磷酸氢钙) 涂层在经过碱热处理后得到含有 Na^+ , Mg^{2+} , HPO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 离子的 HA, 与人体骨的成份接近。电化学实验表明, 涂层提高了材料的腐蚀电位 (从

-1.6 V 到 -1.42 V), 有效地降低了材料在 SBF 中的降解速率, 并诱导 Ca-P-Mg 的沉积, 显示出良好的生物活性^[28]。Hu 等在 AZ91D 表面用化学方法得到 DCPD 涂层, 并指出 DCPD 随后在 SBF 溶液中浸泡时不仅会转变为 HA, 而且还促进类 HA 层的形成, 使材料的腐蚀抗力显著提高^[29]。Xu 等在 Mg-Mn-Zn 合金表面用浸泡方法得到含少量 Zn 和 Mg 离子的 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 涂层。结果表明, 该涂层表现出较好的细胞相容性, 并在体内植入的 4 周中显示出明显的骨诱导作用^[30]。

液相沉积的方法主要存在以下缺点: 涂层的结合强度低, 植入体长期处于体内的腐蚀环境下, 会出现涂层与基体结合强度下降甚至涂层从基体剥落等问题; 涂层的厚度控制困难, 涂层制备时间过长等。对于仿生矿化来说, 目前的仿生只是简单的模拟, 形成的涂层与真正的功能性仿生还有一定的差距。但是, 仿生矿化等液相沉积的方法是在低温环境下进行, 得到的磷灰石层与天然骨成分和结构相近, 而且为共沉积蛋白质等生物大分子提供了可能。如果将蛋白质、骨生长因子、抗生素等有机物质加入到溶液中, 使之与 HA 共沉积, 通过更好地把握生物体内矿化机理, 控制溶液的成分得到具有更优越生物活性的涂层, 这是十分诱人的发展方向。

2.5 有机改性涂层

通过有机改性层控制镁基材料的腐蚀速度并改善材料的生物相容性和生物活性是当前的重要研究方向。许鑫华等在镁合金上制备壳聚糖涂层, 使自然腐蚀电位升高, 腐蚀电流减弱。研究表明, 壳聚糖涂层与镁合金的结合方式不同, 其影响也不同^[31]。赵常利等在 Mg-Zn 合金表面用浸涂提拉法得到 PLGA (聚丙交酯-乙交酯聚合物) 涂层。其所制备的 PLGA 涂层致密均匀, 耐蚀性好, 可以有效保护镁合金在植入初期不发生腐蚀降解^[32]。Scott 等尝试在 AZ91D 表面制备三甲氧基硅烷有机改性层以改善合金的耐蚀性, 发现三甲氧基硅烷改性层均匀地沉积在 AZ91D 合金的各物相上, 镁材料表面的氧化层有助于提高涂层与基体的结合^[33]。

近年来, 自组装机体物薄膜在金属表面防护和仿生矿化诱导磷酸钙盐沉积方面也有一些研究报道。自组装单层或多层膜 (SAMs) 结构有序、稳定、致密, 制备工艺简单、能耗少、成本低, 只要将底材浸入含活性分子的溶液或蒸气中, 活性分子则会自发形成。这种稳定致密的膜层可以对金属的腐蚀防护起到一定的作用。另一方面, 利用 SAMs 诱导钙磷盐在金属基材上择优生长得到钙磷盐涂层是 SAMs 研究重点^[34-36]。在含有钙磷盐的溶液中, 通过 SAMs 的末端基团和无机物离子在界面处的相互作用, 诱导 HA 异相成核, 可以提高材料的生

物活性。在已报道的用 SAMs 防腐研究体系中, 以硫醇类化合物对 Cu, Au, Fe 等金属的保护最为多见, 但其与钢、不锈钢和铝等金属的结合力较差, 而且有毒性和难闻的气味。脂肪酸类 SAMs 可以直接在金属氧化物上组装, 引起了人们对这类自组装膜金属缓蚀性能的研究兴趣。本课题组对纯镁进行了热—有机膜表面处理^[37], 改性材料在 SBF 中浸泡结果显示耐蚀性能显著提高, 并提高了纯镁和镁钙合金的生物活性。在血液相容性实验中, 热—有机膜处理过的溶血率达到生物材料的标准。小鼠全身急性毒性试验中, 热—有机改性纯镁没有引起全身急性毒性^[38]。

自组装单层膜技术作为一个新兴的研究领域, 有机分子与基底的组装机理、SAMs 与无机分子的识别机制以及膜层的均匀致密性控制等关键问题都是这一领域的研究热点。尽管存在着众多的问题, 但是 SAMs 技术为人们在分子水平上控制材料的制备提供了途径。

2.6 其它

还有一些利用其它方法提高镁的耐蚀性的研究。例如, 对镁进行碱热处理, 2000 年日本学者 Kuwahara^[39-41] 等对热处理的 3N-Mg 在 Hank's 溶液中的腐蚀行为进行分析, 认为 803 K 下 90 ks 的热处理提高了材料在溶液中的稳定性, $(\text{CaO} \cdot 86\text{MgO} \cdot 14)_0(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 沉积在试样表面。他们还发现经酸碱处理后, 镁的耐体液腐蚀性能明显提高。本课题组也在优化碱处理工艺的基础上对纯镁进行了碱热表面处理^[42], 发现经碱热处理后, 纯镁在 SBF 中浸泡后耐蚀性能显著提高, 且可迅速沉积物质的量比为 1.8 左右的钙磷基化合物。另外, 还有在镁表面制备 TiO_2 涂层的研究。Hu 等在 AZ31 表面用液相沉积法 (LPD) 制得 TiO_2 涂层, 并对涂层进行退火处理, 退火后的涂层表现了较强的腐蚀抗力。

3 总结与展望

综上所述, 各种改性方法对降低镁基材料的腐蚀速率有一定的作用, 同时对材料的生物相容性和生物活性也有一定改善, 但是与实现镁基材料降解的完全控制还有一定的距离, 而且研究多是在体外模拟环境中进行, 对体内实际复杂环境的参考作用还十分有限。

对于可降解生物材料来说, 改性层除了能控制材料的降解速度外, 其本身也要求具有良好的生物相容性且可被人体降解吸收或排出。而且, 材料的降解速度在服役的不同时段可能不同, 比如作为骨科固定物, 要求初期降解速度缓慢, 而在损伤处愈合后应该以人体可接受的相对较快的速度降解, 这就要求改性层能在不同时间内对降解速度有不同控制。另外, 改性还要考虑对材料

生物活性的影响。可降解有机物涂层、磷酸钙涂层以及多种方法制备的复合涂层较有希望实现此目标。

考虑到生物材料与有机体间复杂的相互作用以及生物相容性的诸多影响因素, 要得到安全并且能够理想调控镁基材料性能的改性方法必然需要科学工作者们进行大量的深入研究。随着镁及其合金降解速度控制问题的解决, 镁基材料必将会在可降解生物材料领域发挥其应有的作用造福人类。

参考文献 References

- [1] Zhang Zhongcheng(张忠诚), Xu Qiyun(徐祗云), Zhang Sujie(张素洁). 镁与人体健康[J]. *Studies of Trace Elements and Health*(微量元素与健康研究), 2007, 23(4): 67-69.
- [2] Liu Zhendong(刘振东), Fan Qingyu(范清宇). 应力遮挡效应—寻找丢失的钥匙[J]. *Chinese Journal of Orthopaedic Trauma*(中华创伤骨科杂志), 2002, 4(1): 62-64.
- [3] Chen Zhenhua(陈振华). *Magnesium Alloy*(镁合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [4] Rudd A L, Breslin C B, Mansfield F. The Corrosion Protection Afforded by Rare Earth Conversion Coatings Applied to Magnesium[J]. *Corrosion Science*, 2000, 42: 275-288.
- [5] Brunelli K, Dabala M, Calliari I, et al. Effect of HCl Pre-Treatment on Corrosion Resistance of Cerium-Based Conversion Coatings on Magnesium and Magnesium Alloys[J]. *Corrosion Science*, 2005, 47(4): 989-1000.
- [6] Gao Jiacheng, Xue Yan, Qiao Liying, et al. Surface Modification of Magnesium with Rare Earth Conversion Films for Biomedical Protection[J]. *Materials Science Forum*, 2007, 546-549: 601-604.
- [7] Ng W F, Wong M H, Cheng F T. Cerium-Based Coating for Enhancing the Corrosion Resistance of Bio-Degradable Mg Implants[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 119(3): 384-388.
- [8] Zhang Yongjun, Yan Chuanwei, Wang Fuhui, et al. Study on the Environmentally Friendly Anodizing of AZ91D Magnesium Alloy[J]. *Surface and Coating Technology*, 2002, 161: 36-43.
- [9] Portinha A, Teixeira V, Cameiro J, et al. Residual Stresses and Elastic Modulus of Thermal Barrier Coatings Graded in Porosity[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 188/189: 120-128.
- [10] Zhang Shiliang(张世亮). *Study of Biocompatibility of Magnesium Oxide Coating AZ31B Magnesium Alloy*(氧化镁涂层镁合金材料生物相容性研究)[D], Shenyang: China Medical University, 2008.
- [11] Sachiko Hiromoto. Precipitation Control of Calcium Phosphate on Pure Magnesium by Anodization[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50: 2906-2913.
- [12] Zhang Xianfeng(张先锋), Jiang Bailing(蒋百灵). 能量参数

- 对镁合金微弧氧化陶瓷层耐蚀性的影响[J]. *Corrosion Science And Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术), 2005, 17(3): 141–143.
- [13] Terleeva O P, Belevantsev V I, Slonova A I. Types of Discharges in Electrochemical Microplasma Processes[J]. *Protection of Metals*, 2003, 39(1): 50–54.
- [14] Gao Yinhui(高引慧), Li Wenfang(李文芳), Du Jun(杜军), et al. 镁合金微弧氧化黄色陶瓷膜的制备和结构研究[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*(材料科学与工程学报), 2005, 23(4): 542–545.
- [15] Liang Jun, Guo Baogang, Tian Jun. Effect of Potassium Fluoride in Electrolytic Solution on the Structure and Properties of Microarc Oxidation Coatings on Magnesium Alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 252: 345–351.
- [16] Wu Jie(吴婕). *Study on Micro-Arc-Oxidation Modification and Biocompatibility of AZ91D Magnesium Alloy*(镁合金微弧氧化表面改性及生物相容性研究)[D]. Nanjing: Stomatological Hospital of Nanjing Medical University, 2008.
- [17] Shi P. Improvement of Corrosion Resistance of Pure Magnesium in Hanks' Solution by Microarc Oxidation with Sol-Gel TiO₂ Sealing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 469: 286–292.
- [18] Wei Chunbei(韦春贝), Zhang Chunxia(张春霞), Tian Xiupo(田修波), et al. 镁合金表面耐蚀改性技术[J]. *Light Alloy Fabrication Technology*(轻合金加工技术), 2004, 32(6): 6–11.
- [19] Wang A H, Yue T M. YAG Lase Cladding of an Al-Si Alloy onto an Mg/SiC Composite for the Improvement Corrosion Resistance [J]. *Composites Science and Technology*, 2001, 61: 1 549–1 554.
- [20] He Fang(何芳), Wan Yizhao(万怡灶), Zhou Xiaosong(周晓崧), et al. 新型医用镁合金锌离子注入改性及其腐蚀行为研究[J]. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理), 2009, 34: 32–37.
- [21] Yang J X. Ion-Beam Assisted Deposited C-N Coating on Magnesium Alloys[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202: 5 737–5 741.
- [22] Liu Chenglong. Corrosion Resistance of Titanium Ion Implanted AZ91 Magnesium Alloy [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 2007, 25(2): 334–339.
- [23] Liu Chenglong, Xin Yunchang. Corrosion Behavior of AZ91 Magnesium Alloy Treated by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition in Artificial Physiological Fluids[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 516: 422–427.
- [24] Zhang Erlin, Xu Liping, Ke Yang. Formation by Ion Plating of Ti-Coating on Pure Mg for Biomedical Applications[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53: 523–527.
- [25] Liu Qing. The Role of Surface Functional Groups in Calcium Phosphate Nucleation on Titanium Foil: a Self-Assembled Monolayer Technique[J]. *Biomaterials*, 2002, 23: 3 103–3 111.
- [26] Yan Weiqi. Apatite Layer-Coated Titanium for Use as Bone Bonding Implants[J]. *Biomaterials*, 1997, 18: 1 185–1 190.
- [27] Song Y W, Shan D Y, Han E H. Electrodeposition of Hydroxyapatite Coating on AZ91D Magnesium Alloy for Biomaterial application[J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 3 276–3 279.
- [28] Wen Cuilian. Characterization and Degradation Behavior of AZ31 Alloy Surface Modified by Bone-Like Hydroxyapatite for Implant Applications [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255: 6 433–6 438.
- [29] Hu J. Microstructure Evolution and Corrosion Mechanism of Dicalcium Phosphate Dihydrate Coating on Magnesium Alloy in Simulated Body Fluid[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 119: 294–298.
- [30] Xu Liping, Pan Feng, Yu Guoning, et al. In Vitro and in Vivo Evaluation of the Surface Bioactivity of a Calcium Phosphate Coated Magnesium alloy [J]. *Biomaterials*, 2009, 30: 1 512–1 523.
- [31] Xu Xinhua(许鑫华), Cheng Jing(程静), Zhang Chunhui(张春怀), et al. 医用镁合金的生物腐蚀及高分子涂层处理[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2008, 37: 1 225–1 228.
- [32] Zhao Changli(赵常利), Zhang Shaoxiang(张绍翔), He Cihui(何慈晖), et al. 生物医用镁合金表面 PLGA 涂层研究[J]. *Journal of Functional Materials*(功能材料), 2008, 39: 987–993.
- [33] Scott A, Gray-Munro J E. The Surface Chemistry of 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane Films Deposited on Magnesium Alloy AZ91 [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 6 809–6 816.
- [34] Tanahashi M, Matsuda T. Surface Functional Group Dependence on Apatite Formation on Self-Assembled Monolayers in a Simulated Body Fluid [J]. *J Biomed Mater Res*, 1997, 34(3): 305–315.
- [35] Campell A A, Fryxell G E, Linehan J C, et al. Surface-Induced Mineralization: A New Method for Producing Calcium Phosphate Coatings[J]. *J Biomed Mater Res*, 1996, 32(1): 111–118.
- [36] Ma C L, Lu H B, Wang R Z, et al. Comparison of Controlled Crystallization of Calcium Phosphates Under Three Kinds of Monolayers [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1997, 173: 141–149.
- [37] Gao Jiacheng, Qiao Liying. Hemolysis Effect and Calcium-phosphate Precipitation of Heat-Organic-Film Treated Magnesium[J]. *Trans Nonferrous Met SOC China*, 2006, 16(3): 539–544.
- [38] Qiao Liying, Gao Jiacheng, Wang Yong, et al. Biocompatibility Evaluation of Magnesium-Based Materials[J]. *Materials Science Forum*, 2007, 546–549: 459–462.
- [39] Kuwahara H. Surface Reaction of Magnesium in Hank's Solutions [J]. *Materials Science Forum*, 2000, 350: 349–358.
- [40] H Kuwahara. Precipitation of Magnesium Apatite on Pure Mag-