第 48 卷第 6 期
2020 年 6 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 6
June，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190779

水热法制备羟基磷灰石涂层包覆镁合金的耐腐蚀性能和快速矿化能力

孙佳月[1]，蔡　舒[1]，韦洁玲[1]，刘　佳[2]，许国华[2]

(1. 天津大学，先进陶瓷与机械加工技术教育部重点实验室，天津 300072；2. 第二军医大学长征医院，上海 200003)

摘　要：生物镁合金在骨组织修复中具有良好的应用潜力，但生理条件下极易受到腐蚀，失去原有的力学性能，导致植入体在服役过程中失效。为了提高其耐蚀性能和快速诱导磷灰石的能力，采用一步水热法在镁合金上制备了微纳结构的羟基磷灰石涂层，涂层极化阻抗值达到 138.680 kΩ·cm^2，具有优异的电化学性能。在模拟体液中测试试样 30 d 内的体外降解性能，溶液的 pH 值稳定在 7.10~7.60 之间，腐蚀速率始终低于 0.400 mm/y。在浸泡 3 d 时，涂层表面由羟基磷灰石形成，微纳结构能快速诱导 Ca–P 产物的沉积，具有良好的矿化能力。

关键词：镁合金；羟基磷灰石；涂层；耐腐蚀性能；矿化能力
中图分类号：　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)06–0810–08
网络出版时间：2020–03–23



Corrosion Resistance and Rapid Mineralization of Hydroxyapatite Coated Magnesium Alloy Prepared by Hydrothermal Method

SUN Jiayue[1], *CAI Shu*[1], *WEI Jieling*[1], *LIU Jia*[2], *XU Guohua*[2]

(1. Key Laboratory of Advanced Ceramics and Machining Technology, Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Changzheng Hospital of Second Military Medical University, Shanghai 200003, China)

Abstract: Magnesium alloy has good potential application in bone tissue repair, but it is extremely susceptible to corrosion in the human physiological environment and loses its original mechanical properties, causing the implant material to fail during service. In order to improve its corrosion resistance and ability to rapidly induce apatite *in vitro*, a one-step hydrothermal method was used to prepare a micro-nano structured hydroxyapatite coating on magnesium alloys. The polarization resistance of the sample reached 138.680 kΩ·cm^2, indicating that the sample has excellent electrochemical performance. The degradation performance of the sample was tested in simulated body fluids. During the 30 d immersion time, the pH value of the simulated body fluids were maintained in the range of 7.10–7.60, and the corrosion rate was lower than 0.400 mm/y. And when immersed for 3 d, hydroxyapatite mineralization were formed on the coating surface, indicating that the micro-nano structural coating can quickly induce the formation of Ca–P products and has good mineralization ability.

Keywords: magnesium alloy; hydroxyapatite; coating; corrosion resistance; mineralization ability

镁合金作为一类新型医用植入材料，由于其密度、屈服强度和弹性模量等与人体骨接近，且在体液中可完全降解，因而受到广泛关注。但是镁合金耐腐蚀性较差，在人体体液中快速降解，失去初期的力学支撑作用，降解产生的大量氢气会形成皮下气泡，导致植入体周围产生炎症[1–2]。羟基磷灰石(HA)与天然骨骼的矿物组成和结构相似，作为镁合金表面改性的涂层具有明显的优势。涂层的制备方法很多，其中水热法可以实现涂层组成和结构的调控，在涂层制备领域展现出良好的应用前景[3]。

涂层表面微观结构直接影响植入体与骨组织的生物结合。研究发现：比表面积大的粗糙结构涂层有利于促进 HA 矿化层的成核和生长以及新骨的生

收稿日期：2019–11–30。　修订日期：2019–12–27。
基金项目：国家自然科学基金(51872197，51572186)。
第一作者：孙佳月(1994—)，女，硕士研究生。
通信作者：蔡　舒(1965—)，女，博士，教授。

Received date: 2019–11–30.　**Revised date:** 2019–12–27.
First author: SUN Jiayue (1994–), female, Master candidate.
E-mail: 296196568@qq.com
Correspondent author: CAI Shu (1965–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: caishu@tju.edu.cn

成和整合[4–5]，同时受天然骨结构的启发，微纳结构得到广泛关注。微纳结构在体内可以快速诱导矿化物的形成，而快速矿化形成的 HA 可以促进细胞增殖和 HA 涂层与体内骨骼的结合，提高植入体的稳定性[6]，并且可以增加蛋白质和细胞附着，调节血管生长因子和成骨细胞的增殖、分化以及基因表达[7–9]。Li 等[10]采用微弧氧化法在钛表面制备了一种新型的微纳结构 TiO_2 涂层，该结构能显著促进细胞的粘附、扩散和分化，并增加基质矿化，具有优异的骨整合作用。He 等[11]将各种纳米结构(纳米膜、纳米棒等)引入硅掺杂的微孔结构表面，在钛基体植入物上形成微纳米分层结构，体外评估显示，此结构能促进蛋白质吸附，调节早期细胞反应，包括成骨细胞和内皮细胞的附着和扩散，以及随后的细胞增殖和分化。可见，植入体表面的微纳结构能更好地促进新骨形成并显著缩短骨整合时间，可降低植入失败的风险[12–13]。

为了提高涂层的快速矿化能力，进而提高其耐腐蚀性能，本研究采用一步水热法在镁合金表面制备了微纳结构 HA 涂层，研究涂层包覆镁合金试样的微观形貌、电化学性能、耐腐蚀性以及浸泡过程中的快速矿化能力。

1　实验

1.1　材料预处理和制备

以 AZ31 镁合金(3Al-1Zn-0.2Mn-Fe<0.005，均以质量百分比计)加工成 10 mm×10 mm×2 mm 的尺寸作为基板，用 2000#的 SiC 砂纸湿磨至表面光洁，在乙醇中超声清洗 15 min 并干燥。将镁合金浸入 37 ℃体积分数为 20%的 HF 溶液中 2 h，进行预处理，形成化学转化层，以期降低水热过程中镁合金的腐蚀速率，而后用乙醇清洗并干燥。

配制水热溶液：在磁力搅拌下将 6.695 g Ca-EDTA 和 2.042 g KH_2PO_4 依次加入到 65 mL 蒸馏水中，并使用 NaOH 溶液将 pH 值调节至 9.00。将 HF 预处理的镁合金置入盛有水热溶液的高压反应釜中，在不同温度(100、110 和 120 ℃)水热处理 24 h，降温后取出清洗并干燥。将不同温度下制备的涂层包覆镁合金的试样依次记为 HT100、HT110 和 HT120。

1.2　样品表征

用 S-4800 型扫描电子显微镜分析产物的形貌。用 D/Max-2500 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA。

用 CHI660C 型电化学工作站分析涂层包覆镁合金试样和裸镁合金的电化学性能，测试条件：37 ℃模拟体液(SBF)，其中铂电极作为对电极，饱和甘汞电极为参比电极，试样为工作电极，试样使用环氧树脂进行封装，裸露面积为 10 mm^2。测试之前，将工作电极在 SBF 中浸泡 10 min 以得到稳定的开路电位。动电位极化测试的电位扫描速率为 1.0 mV/s，交流阻抗测试所用的正弦扰动信号的振幅为 5 mV，频率范围为 100 kHz 至 0.01 Hz。每组测试 3 个试样，并以平均结果衡量其电化学性能。将涂层包覆镁合金和裸镁合金试样在 SBF 溶液中进行浸泡实验，用 pH 计测试 SBF 溶液的 pH 值，每 2 d 更新溶液。对浸泡后的试样进行 EIS，SEM 和 XRD 等测试，表征试样的电化学性能、形貌和物相组成。并用重铬酸清洁剩余涂层和腐蚀产物，计算样品浸泡过程中的腐蚀速率。

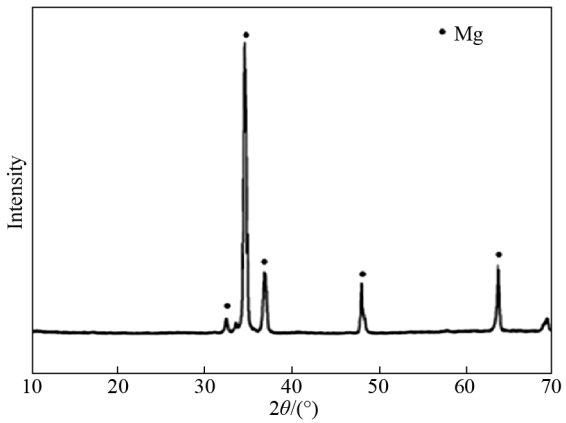
2　结果与讨论

2.1　涂层的组成和微观结构

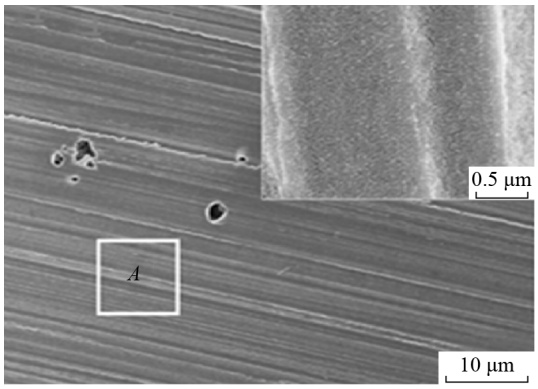
涂层的组成和微观结构直接影响试样的耐腐蚀性和矿化能力，进而影响其在人体环境中的使用，而温度是影响晶体成核和生长的关键因素。因此，首先研究水热温度对涂层的相组成和微观结构的影响。

图 1a 为 HF 预处理镁合金试样的 XRD 谱。由图 1a 可以发现，经 HF 预处理后的镁合金试样表面除了 Mg(JCPDS No. 35-0821)的特征衍射峰之外，并没有其它物相的衍射峰存在。但对比图 1b 和图 1d，HF 预处理后在镁合金上有新的物质生成(图 1b 中高倍图)，由于 Mg 与 HF 溶液接触时，可直接与 HF 发生反应生成 MgF_2，作为氟转化层的主要成分，因此可以推测预处理后的表层主要为非晶的 MgF_2。为进一步确定 HF 处理后镁合金试样的表面成分，对图 1b 中 *A* 区域进行了 EDS 测试，结果表明：HF 预处理试样表面主要含有 Mg、F 及少量的 O 元素(图 1c)，进一步确定了 HF 预处理后的镁合金表层存在非晶的 MgF_2，这一结果与 Yan 等[14]的研究相一致。

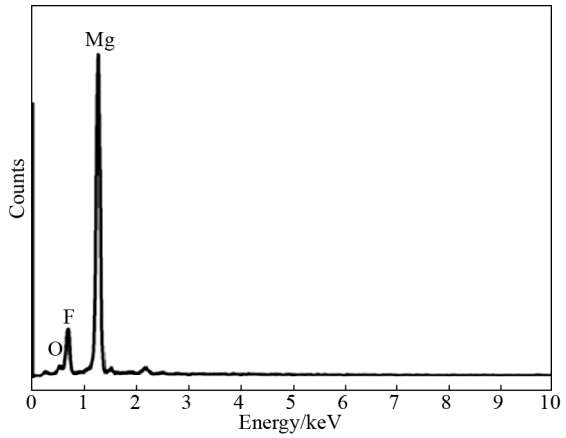
HF 预处理后，镁合金表面微观结构如图 1b。从图 1b 可以发现，试样表面仍存在因砂纸打磨留下的划痕，此外，试样表面还有少量明显的微孔。通过高倍 SEM 照片进一步观察发现，经 HF 预处理的



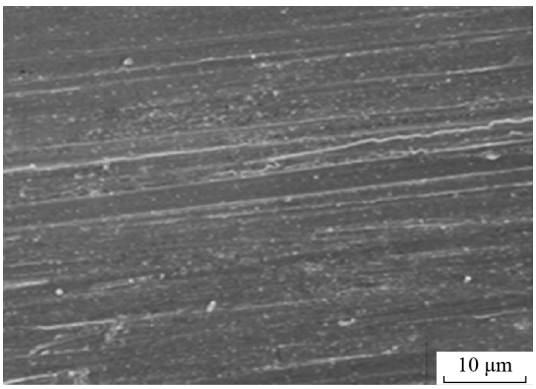
(a) X-ray diffraction patterns of acid pre-treatment sample



(b) Surface morphology of acid pre-treatment sample



(c) EDS spectrum of part *A* in Fig. 1(b)



(d) Surface morphology of naked magnesium alloy

图 1 HF 预处理的镁合金表面物相组成的 XRD 谱、SEM 照片、EDS 谱和裸镁合金表面 SEM 照片

Fig. 1 X-ray diffraction patterns, SEM morphology, EDS spectrum of surface phase of magnesium alloy after acid pre-treatment and SEM morphology of naked magnesium alloy

试样表面由大量近球形的纳米颗粒组成，颗粒之间紧密堆积并均匀覆盖表面。镁合金经 HF 预处理后，在不同水热温度下制备的涂层，其 XRD 谱如图 2 所示。可知涂层均由镁(Mg，JCPDS 65-3365)和羟基磷灰石(HA，JCPDS 74-0565)两种相组成，表明水热温度分别为 100、110 和 120 ℃时，均在镁合金表面成功合成了 HA 涂层。然而，在不同水热温度下制备的涂层，其衍射峰的相对强度显著不同。100 ℃合成的试样 HT100，HA 衍射峰相对于镁的衍射峰强度较低，而且半峰宽较宽，说明 HA 晶体的结晶度较低。当水热温度为 110 ℃时，HA 衍射峰的相对强度增强，半高宽变窄，表明 HA 结晶度提高，可见温度的升高促进了晶体的成核和生长，而且预处理产生的 MgF_2 层对基体的保护作用不容忽视[14]，尤其在水热反应初期，可以有效防止水热溶液渗透到镁合金基体表面发生反应，在一定程度上有利于高质量 HA 涂层的制备。但当温度进一步提高至 120 ℃时，HA 衍射峰的相对强度有所下降，这是由于高温会使预处理形成的 MgF_2 层更快溶解[15]，MgF_2 层被破坏后水热溶液会渗透到镁合金基体并发生反应，产生 Mg^{2+}，而高的 Mg^{2+}浓度对 HA

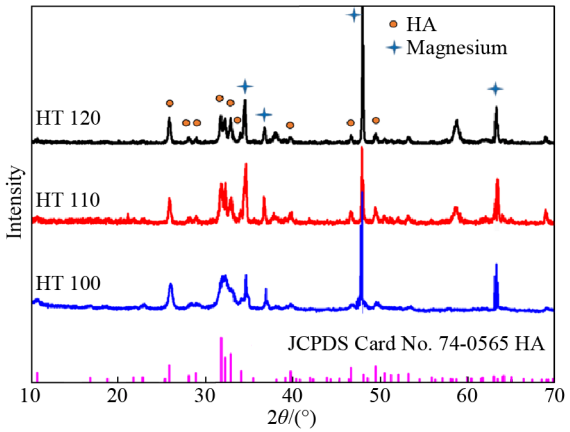
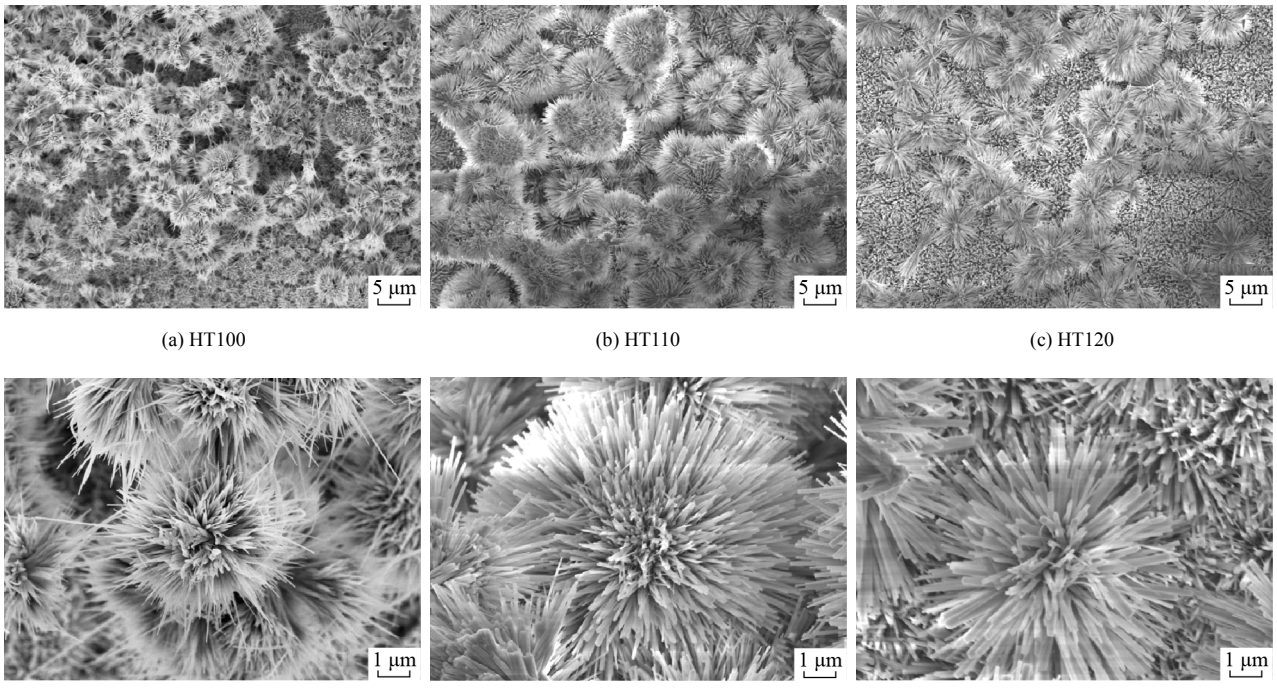


图 2 在不同水热温度下制备的涂层包覆镁合金试样的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of the coated samples prepared at different temperatures

的结晶有抑制作用[16]，因此生成的 HA 涂层较薄且结晶度降低。水热过程中的温度是影响 HA 涂层结晶度的重要因素，从 XRD 谱分析，在 110 ℃可合成出结晶度良好的 HA 涂层。

涂层的致密度和微观结构直接影响其耐腐蚀性和矿化能力[10]。在不同水热温度下合成的 HA 涂层的微观形貌如图 3 所示。试样 HT100 的 HA 涂层致密且无裂纹，一方面是由于合适的水热条件有利于 HA 的生长；另一方面在于预处理层在水热过程中可以降低溶液对基体的腐蚀和溶解，防止水热反应初期产生的 Mg^{2+}对 HA 结晶的抑制作用。从图 3a 可以看出，涂层上不均匀地分布着由纳米级针状HA 构建的微米级花状团簇，团簇体直径约为 5 μm，纳米级针状 HA 的直径在 50~100 nm 之间(图 3d)。这种结构与预处理后表面生成的 MgF_2 层的结构有关，不同结构的预处理层对后续制备的 HA 涂层的微观形貌会产生影响。通常采用 NaOH 碱处理形成 $Mg(OH)_2$ 来提高镁合金的短期耐腐蚀性能[17–18]。研究[14]表明，与 NaOH 碱预处理对比，HF 酸预处理后的表层结构更有利于镁合金表面生长针状 HA 涂层，这种微纳结构与天然骨组织的结构相似，可有效诱导矿化层的形成[11]。随温度提高，样品 HT110 涂层表面上的微纳结构花状团簇排列更加致密，团簇直径有所增大，达到 6~8 μm。但进一步提高温度至 120 ℃时，试样表面的 HA 团簇致密度反而呈现下降趋势，团簇体尺寸减小且分布不均匀，这与 XRD 谱 HA 特征峰的相对强度变化相一致。因此，110 ℃在镁合金上可制备较致密的微纳结构 HA 涂层，可为镁合金基体提供良好的保护，提高其耐腐蚀性能。



(a) HT100　(b) HT110　(c) HT120

(d) Amplified images of Fig. 3(a)　(e) Amplified images of Fig. 3 (b)　(f) Amplified images of Fig. 3 (c)

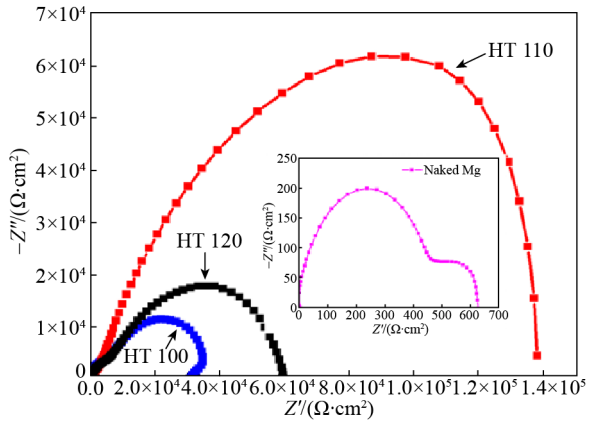
图 3　在不同水热温度下制备的 HA 涂层微观结构

Fig. 3　Surface morphologies of HA coatings with the different temperatures

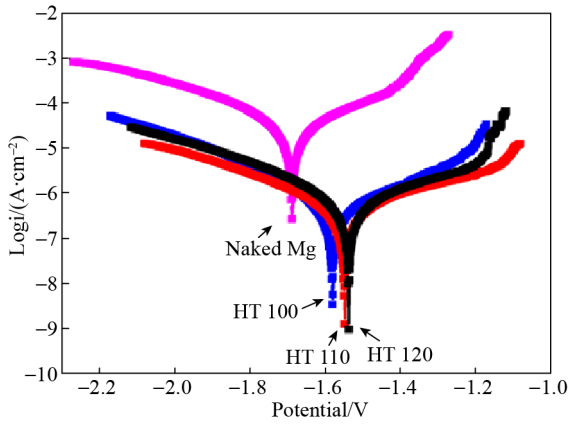
2.2　电化学性能

对试样进行 EIS 和动电位极化测试，发现微纳结构 HA 涂层包覆镁合金试样的耐腐蚀性能较镁合金裸片有明显提高。如图 4a 所示，不同温度制备的涂层包覆试样的 EIS 曲线在高频区域都只有一个电容回路，其中试样 HT110 的电容回路具有最大的半圆直径。而裸镁合金的曲线包含高频电容回路和中频电容回路，并且回路半圆直径非常小。高频电容回路是由电荷转移反应产生，而中频范围内的电容回路与腐蚀产物的传质过程有关[19]，表明具有 2 个电容回路的裸镁合金表面已经发生了腐蚀反应。电容回路的直径大小代表试样的极化阻抗(R)值[20]，由图 4a 可知，试样的 R 值大小顺序依次为：HT110> HT120>HT100>裸镁合金。同时从极化曲线中获取的腐蚀电流密度(i_{corr})(表 1)也可用于评价试样的短期耐腐蚀性，较低的 i_{corr} 值表明涂层对镁合金基体具有更好的保护作用[21]。与裸镁合金相比，涂层包覆试样 HT100、HT110 和 HT120 的 i_{corr} 值从裸镁的

20.340 μA/cm^2 分别降至 0.347、0.295 和 0.404 μA/cm^2，说明水热法制备的微纳结构 HA 涂层可以有效提高镁合金的耐腐蚀性能，主要源于致密涂层可有效阻止 SBF 溶液的渗透，为镁合金基体提供保护作用，其中在 110 ℃下制备的涂层试样耐腐蚀性能最佳。



(a) EIS curves



(b) Potentiodynamic polarization curves

图 4 裸镁合金和不同水热温度制备的涂层包覆镁合金试样在 SBF 溶液中的电化学性能

Fig. 4 Electrochemical performance of the naked Mg alloy and coated samples prepared at different hydrothermal temperatures in SBF

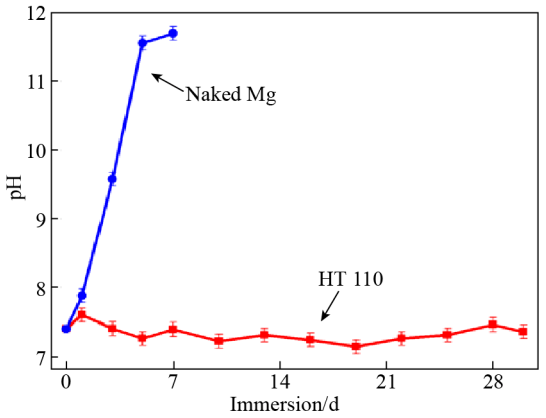
表 1 裸镁合金和涂层包覆镁合金试样的电化学性能

Table 1 Electrochemical properties of the naked Mg alloy and coated samples

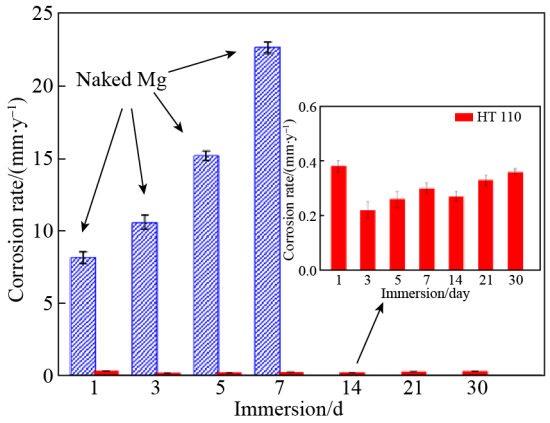
Samples	R/(kΩ·cm^2)	i_{corr}/(μA·cm^{-2})	E_{corr}/(V·SCE^{-1})
Naked Mg alloy	0.629	20.340	−1.688
HT100	31.594	0.347	−1.580
HT110	138.680	0.295	−1.548
HT120	59.658	0.404	−1.537

2.3 体外降解和腐蚀行为

基于以上结论，当水热温度为 110 ℃时，相应的微纳结构 HA 涂层致密，具有最佳的电化学性能。因此，将试样 HT110 在 SBF 溶液中进行浸泡实验，以裸镁合金试样作为对照组，从降解性能和腐蚀行为方面评价 HF 预处理后不同水热条件制备试样的耐腐蚀性能。



(a) pH values



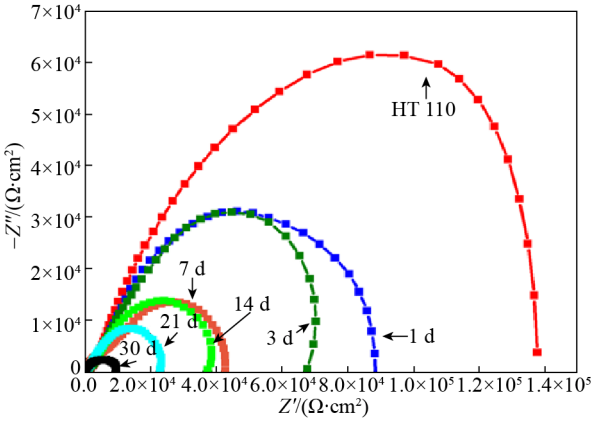
(b) Corrosion rates

图 5 裸镁合金和试样 HT110 在 SBF 溶液中浸泡不同时间后的电化学性能

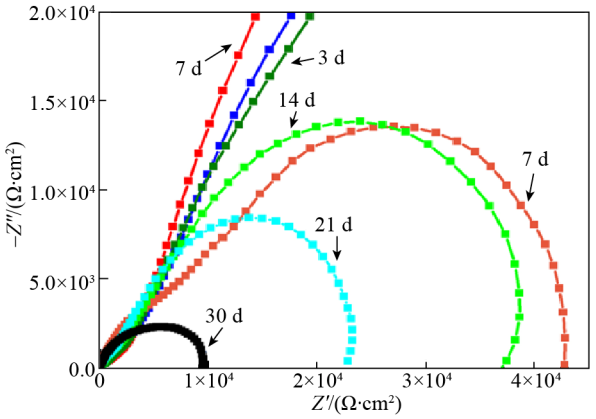
Fig. 5 The Electrochemical performance of naked magnesium alloy and sample HT110 after soaking in SBF for different time

裸镁合金和试样 HT110 在 SBF 溶液中浸泡不同时间后，溶液 pH 值和试样腐蚀速率的变化如图 5 所示。在浸泡初期，裸镁合金表面发生明显的腐蚀反应，OH^-的生成和 Mg 的溶解[22]导致溶液的 pH 值和试样的腐蚀速率不断增加(图 5)，在浸泡 7 d 后分别达到最大值 11.69±0.10 和 22.690±0.400 mm/y。而试样 HT110，在整个浸泡时间内，SBF 溶液的 pH 值一直保持在 7.10~7.60 范围内，腐蚀速率始终低于 0.400 mm/y，说明涂层具有很好的保护作用，完全满足可降解生物材料在 SBF 溶液中的腐蚀速率应小于 0.5 mm/y 的要求[23]。从图 6 也可看出，浸泡过程中试样 HT110 的交流阻抗谱均没有出现中频电容回

路，在浸泡 30 d 以后，R 值降至 9.518 kΩ·cm^2(表 2)，但仍远高于 R 值仅为 0.629 kΩ·cm^2 的未浸泡的裸镁合金(表 1)，表现出优异的耐腐蚀性。



(a) EIS curves



(b) Amplified image of Fig. 6(a)

图 6　试样 HT110 在 SBF 溶液中浸泡不同时间后的电化学性能

Fig. 6　Electrochemical performance of the sample HT110 after soaking in SBF for different time

表 2　试样 HT110 在 SBF 溶液中浸泡不同时间后的电化学性能

Table 2　Electrochemical properties of the sample HT110 after soaking in SBF for different time

Immersion time/d	0	1	3	7	14	21	30
R/(kΩ·cm^2)	138.680	88.320	67.230	40.660	36.770	23.040	9.518

2.4　体外快速矿化能力

不同浸泡时间点涂层的表面组成和形态的变化可以反映浸泡过程中试样 HT110 的矿化能力，直接影响其耐腐蚀性，并且材料在体外模拟环境中磷灰石的形成能力可以反映其生物活性[24]。从浸泡 3 d 后试样 HT110 的 XRD 谱(图 7)中发现，除 Mg 和 HA 之外不存在其它结晶峰，较浸泡前 Mg 特征峰的相对强度降低，HA 特征峰的半高宽变宽，表明在浸泡过程中试样 HT110 表面生成了结晶度较低的 HA。由图 8a 可知，浸泡 3 d 后 HA 涂层的微观结构发生了明显变化，沉积物几乎覆盖了微纳结构花状团簇。从图 5 也可以看出，浸泡的 3 d 后 pH 值和腐蚀速率均降低，这主要由于微纳结构的 HA 涂层能快速诱导沉积，不断增厚的涂层对溶液的浸入起到进一步的物理屏障作用，有效防止了碱化过程并降低了腐蚀速率。由于在具有相同化学成分的表面上，HA 产物的成核比在化学组成不同表面上的成核要更加容易，因此，基体表面的 HA 涂层往往也会由于化学相似性而诱发 HA 矿化层的形成。此外，涂层的微观结构会影响试样表面的反应活性，HF 预处理后的试样表面生长由针状晶体组成的 HA 涂层，随着表面粗糙度增加，涂层表面可能会出现更多活性成核位点，并且微纳结构 HA 涂层具有大的比表面积，更易促进矿化物的二次成核[25]，这种快速矿化行为表明试样具有良好的生物活性[26]。

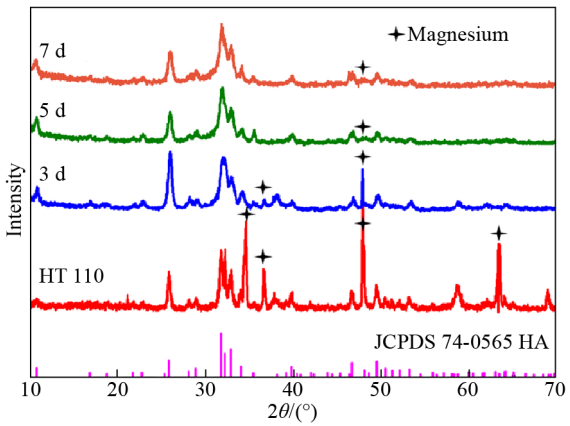
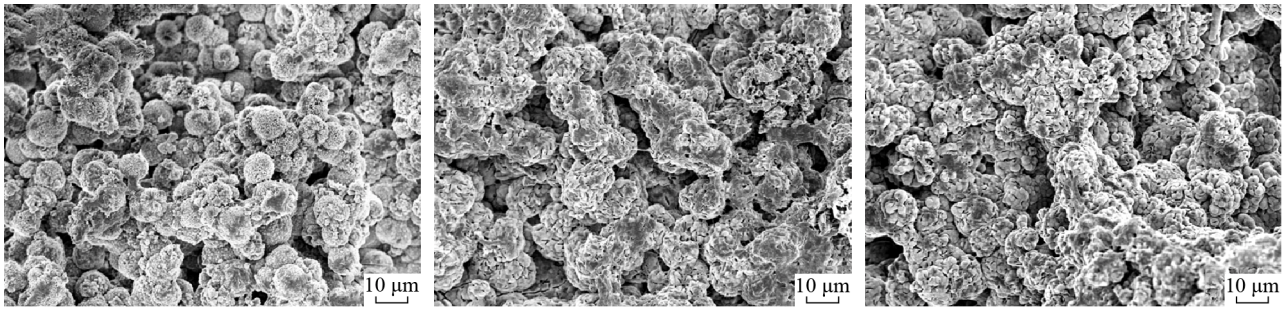


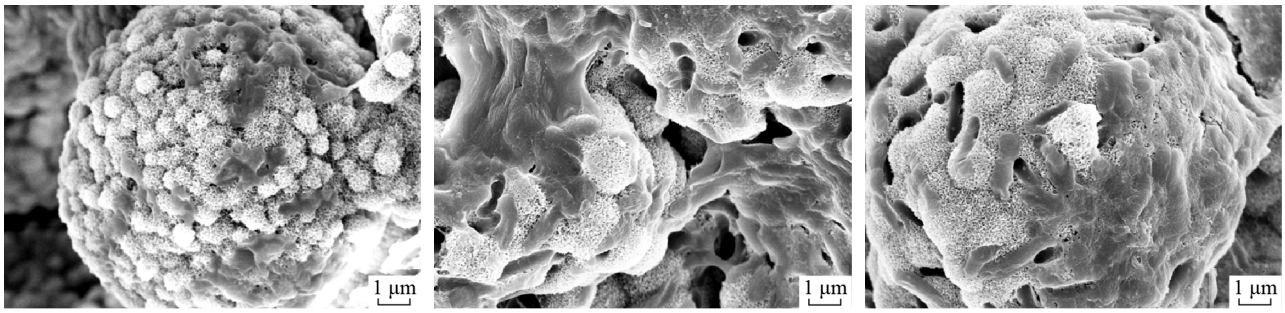
图 7　试样 HT110 在 SBF 溶液中浸泡不同时间后的 XRD 谱

Fig. 7　XRD patterns of sample HT110 after soaking in SBF for different time

浸泡 5 d 后，试样 HT110 的 XRD 衍射峰中 Mg 峰几乎消失，仅有 HA 特征衍射峰存在，说明浸泡过程中不断矿化，沉积层增厚，致使涂层中原本的 Mg 特征峰消失。同时，矿化使表面形貌发生了明显的变化，如图 8b 所示，由于大量矿化产物的沉积，涂层表面仅能观察到少量的微纳结构团簇体。浸泡时间延长至 7 d 时，胶状矿化产物基本完全包裹微纳结构团簇，表明矿化持续进行。从 HT110 试样在浸泡初期表面形貌和组成的变化分析可以推断，在模拟体液中微纳结构 HA 涂层可以快速诱导矿化物的产生，涂层具有良好的生物活性。



(a) Soaking for 3 d (b) Soaking for 5 d (c) Soaking for 7 d



(d) Amplified images in Fig. 8(a) (e) Amplified images in Fig. 8(b) (f) Amplified images in Fig. 8(c)

图 8 试样 HT110 在 SBF 溶液中浸泡不同时间后的表面微观形貌

Fig. 8 Surface morphology of sample HT110 after soaking in SBF for different time

3 结论

采用水热法在 AZ31 镁合金表面成功制备出微纳结构的 HA 涂层。当水热温度为 110 ℃时，涂层致密，具有最大的阻抗值(138.680 kΩ·cm^2)和最低的腐蚀电流密度(0.295 μA/cm^2)，呈现出优异的电化学性能。在 SBF 溶液中浸泡 3 d 后，涂层表面有大量矿化产物沉积，表明微纳结构 HA 涂层可以快速诱导磷灰石的形成。在 30 d 的浸泡期间，SBF 溶液的 pH 值保持在 7.10~7.60 范围内，试样的腐蚀速率始终低于 0.400 mm/y，表明具有微纳结构的致密 HA 涂层和浸泡过程中形成的矿化层可为镁合金基体提供有效保护作用，延长其降解周期。

参考文献:

[1] CAO F, SONG G, ANDREJ A, et al. Corrosion and passivation of magnesium alloys[J]. Corros Sci, 2016, 111: 835–45.

[2] XUE W B, HUA M, SHI X L, et al. Growth kinetics and corrosion resistance of microarc oxidation film for cast aluminum alloy[J]. Acta silicate, 2007, 6(35): 731–735.

[3] LIU X Y, PENG F. Advances in surface modification of medical degradable magnesium alloys[J]. Acta silicate, 2017, 10(45): 1440–1450.

[4] LL G, CAO H, ZHANG W, et al. Enhanced osseointegration of hierarchical micro/nano-topographic titanium fabricated by micro-arc oxidation and electrochemical treatment[J]. ACS Appl Mater Inter, 2016, 8(6): 3840–3852.

[5] LIU X, CHU P, DING C, et al. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications[J]. Mater Sci Eng R-Reports, 2004, 47(3–4): 49–121.

[6] PARK J, KIM H, KIM Y, et al. Enhanced osteoconductivity of micro-structured titanium implants (XiVE S CELLplus ((TM))) by addition of surface calcium chemistry: a histomorphometric study in the rabbit femur[J]. Clin Oral Implan Res, 2009, 20(7): 684–690.

[7] RAINES A, OLIVARES R, WIELAND M, et al. Regulation of angiogenesis during osseointegration by titanium surface microstructure and energy[J]. Biomaterials, 2010, 31(18): 4909–4917.

[8] TIAN Y, DING S, PENG H, et al. Osteoblast growth behavior on porous-structure titanium surface[J]. Appl Surf Sci, 2012, 261: 25–30.

[9] RIVERA D, ALVARADO M, ACEVEDO C, et al. Fibronectin and vitronectin promote human fetal osteoblast cell attachment and proliferation on nanoporous titanium surfaces[J]. J Biomed Nanotechnol, 2013, 9(6): 1092–1097.

[10] LI Y, WANG W, LIU H, et al. Formation and in vitro/in vivo performance of “cortex-like” micro/nano structured TiO_2 coatings on titanium by micro-arc oxidation[J]. Mat Sci Eng C, 2018, 87: 90–103.

[11] HE X, ZHANG X, LI J, et al. Titanium-based implant comprising a porous microstructure assembled with nanoleaves and controllable silicon-ion release for enhanced osseointegration[J]. J Mater Chem B, 2018, 6: 5100–5114.

[12] BLANCO J, ALVAREZ E, MUNOZ F, et al. Influence on early osseointegration of dental implants installed with two different drilling protocols: a histomorphometric study in rabbit[J]. Clin Oral Implan Res, 2011, 22(1): 92–99.

[13] GU J, XIE Y, HUANG L, et al. Fabrication and biological properties of micro/nano hybrid structured ${\rm{Ti}}{{\rm{O}}_2}$ coatings[J]. J Shanghai University, 2018, 24: 44–45.

[14] JIANG S, CAI S, LIN Y, et al. Effect of alkali/acid pretreatment on the topography and corrosion resistance of as-deposited CaP coating on

magnesium alloys[J]. J Alloy Compd, 2019, 793: 202–211.

[15] JIANG S, ZHANG J, SHUN S, et al. The formation of FHA coating on biodegradable Mg-Zn-Zr alloy using a two-step chemical treatment method[J]. Appl Surf Sci, 2016, 388: 424–430.

[16] CAI S, LI J, XU G, et al. In vitro solubility and bioactivity of Sr and Mg co-doped calcium phosphate glass-ceramics derived from different heat-treatment temperatures[J]. Mater Chem Phys, 2011, 131: 462–470.

[17] CHEN Y Q, WAN G J, et al. Covalent immobilization of phytic acid on Mg by alkaline pre-treatment: corrosion and degradation behavior in phosphate buffered saline. Corros Sci, 2013, 75: 280–286.

[18] Li B, Han Y, Qi K, Formation mechanism, degradation behavior, and cytocompatibility of a nanorod-shaped HA and pore-sealed MgO bilayer coating on magnesium, ACS Appl Mater Inter, 2014, 6: 18258–18274.

[19] JAMESH M, KUMAR S, NAREYANAN T. Corrosion behavior of commercially pure Mg and ZM21 Mg alloy in Ringer's solution-long term evaluation by EIS[J]. Corros Sci, 2011, 53: 645–654.

[20] REN M, CAI S, LIU T, et al. Calcium phosphate glass/MgF_2 double layered composite coating for improving the corrosion resistance of magnesium alloy[J]. J Alloy Compd, 2014, 591: 34–40.

[21] ZHANG M, CAI S, SHEN S, et al. In-situ defect repairing in hydroxyapatite/phytic acid hybrid coatings on AZ31 magnesium alloy by hydrothermal treatment[J]. J Alloy Compd, 2016, 658: 649–656.

[22] ZHANG J, DAI C, WEI J, et al. Degradable behavior and bioactivity of micro-arc oxidized AZ91D Mg alloy with calcium phosphate/chitosan composite coating in m-SBF[J]. Colloid Surface B, 2013, 111: 179–187.

[23] CHEN Y, XU Z, SMITH C, et al. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants[J]. Acta Biomater, 2014, 10(11): 4561–4573.

[24] HUANG K, CAI S，REN M G, et al. Preparation and degradation properties of mesoporous 45S5 bioglass ceramic coating on magnesium alloy surface[J]. J Chinese Ceramic Society, 2014, 42: 846–850.

[25] FRAWLEY P, MITCHELL N. The effects of supersaturation, temperature, agitation and seed surface area on the secondary nucleation of paracetamol in ethanol solutions[J]. Chem Eng Sci, 2012, 75: 183–197.

[26] KOKUBO T, TAKADAMA H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity[J]. Biomaterials, 2006, 27: 2907–2915.