

# 镁合金表面超声微弧氧化载氟生物涂层 耐磨性和耐蚀性

李慕勤, 张爱琴, 彭书浩, 王晶彦

(佳木斯大学 黑龙江省高校生物医学材料重点实验室, 黑龙江 佳木斯 154007)

**摘要:** **目的** 提高医用镁合金微弧氧化涂层的耐蚀性、耐磨性, 并赋予涂层抗菌性和生物活性。**方法** 镁合金表面采用超声微弧氧化技术, 在镀液中加入 0.4、1.4、2.4、3.4 g/L 的 NaF, 制备载氟生物涂层。通过 SEM 观察载氟对涂层表面形貌的影响, 分析涂层的主要元素变化, 进行了涂层厚度、孔隙率、拉伸强度的测定, 并进行了摩擦磨损实验、电化学腐蚀实验、覆膜抗菌实验, 评价了不同载氟生物涂层的结合性能、耐磨性能、耐蚀性和抗菌性。**结果** 适量载氟生物涂层表面分布了均匀的孔隙。随着 NaF 浓度的增加, 涂层中氟元素的含量升高, 涂层厚度也随之增加, 且涂层的结合强度提高了 3.5~10.0 MPa。氟元素可促进涂层表面氧化物反应膜的形成, 有利于减轻粘着磨损, 使摩擦系数降低了 0.17~0.35。载氟涂层的自腐蚀电位提高了 95~170 mV, 而自腐蚀电流降低约两个数量级, 涂层抗菌率为 61%~76%。**结论** 超声微弧氧化镀液中添加 NaF, 提高了涂层结合强度、耐磨性、耐蚀性, 涂层具有一定的抗菌性, 实现了生物涂层的多功能性。**关键词:** 镁合金; 微弧氧化; 超声波; 耐蚀性; 耐磨性; 结合强度; 抗菌性

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2017)03-0040-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.03.006

## Wear and Corrosion Resistance of Ultrasound Micro-arc Oxidized Fluorine-Carrying Biological Coating on Surface of Magnesium Alloy

LI Mu-qin, ZHANG Ai-qin, PENG Shu-hao, WANG Jing-yan

(Key Biomedical Materials Laboratory of Colleges and Universities in Heilongjiang Province,  
Jiamusi University, Jiamusi 154007, China)

**ABSTRACT:** The work aims to acquire an antibacterial and biological coating and improve wear and corrosion resistance of micro-arc oxidized coating on magnesium alloy. Fluorine-carrying biological coating was prepared on magnesium alloy by adding 0.4 g/L, 1.4 g/L, 2.4 g/L and 3.4 g/L NaF in plating solution by virtue of ultrasonic micro-arc oxidation technology. Effects of fluorine-carrying on surface morphology of the coatings was observed major element change of the coatings was analyzed, and coating thickness, porosity and tensile strength were determined by using scanning electron microscopy. Friction and wear test, electrochemical corrosion experiment and film-coated antibacterial experiment were performed. Binding, wear, corrosion and antibacterial properties of different fluorine-carrying biological coatings were evaluated. Holes were distributed uniformly on the surfaces of fluorine-carrying biological coating. As the NaF concentration increased, both the fluorine content and coating

收稿日期: 2016-11-20; 修订日期: 2017-01-07

Received: 2016-11-20; Revised: 2017-01-07

基金项目: 国家自然科学基金项目 (3137097)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation Project (3137097)

作者简介: 李慕勤 (1955—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面工程。

Biography: LI Mu-qin (1955—), Female, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering.

thickness increased, and the bonding strength of coating increased by 3.5~10.0 MPa. Fluorine could promote the formation of oxide film on coating surface and reduce the adhesive wear, hence the friction coefficient decreased by 0.17~0.35. The self-corrosion potential of fluorine-carrying coating increased by 95~170 mV while the corrosion current density decreased by about two orders of magnitude. The antibacterial rate was 61%~76%. The bonding strength, wear and corrosion resistance of fluorine-carrying biological coating are greatly improved by the addition of NaF into ultrasonic micro-arc oxidation bath, and the coating is of certain antibacterial property, which realizes the versatility of biological coating.

**KEY WORDS:** magnesium alloy; micro-arc oxidation; ultrasonic wave; corrosion resistance; wear resistance; bond strength; antibacterial property

目前临床所用的金接骨板及骨钉多为不锈钢及钛合金, 短期植入需要二次取出, 应用中由于其弹性模量高于人骨, 产生应力遮挡效应, 导致愈合迟缓, 尤其是后期会造成骨质疏松, 使骨力学强度下降, 发生再次骨折<sup>[1]</sup>。可降解医用镁合金的弹性模量和密度与人骨接近, 并具有适当的强度, 作为骨内固定材料植入体内可自然降解, 无需二次取出, 生物活性优异, 能够在骨折愈合初期提供良好的力学环境, 易于骨长合<sup>[2]</sup>。镁离子还能刺激骨折端硬骨痂的生成、诱导成骨, 促进骨折愈合<sup>[3-4]</sup>, 这些特性使镁及其合金有可能成为理想的骨科内植入材料。但医用镁合金在体内的降解速度高于骨生长速度, 在腐蚀过程中产生氢气并使周围环境碱化引起溶血等一系列生物学问题, 导致植入体过早地丧失生物功能性<sup>[5-6]</sup>。

镁合金表面改性是解决上述问题的重要方法之一。但如何通过表面处理技术, 使骨科镁合金表面构建可调控体液浸入的涂层, 在体内降解速率达到与骨组织新生或骨折愈合速度之间的匹配, 降解腐蚀产物能被人体吸收, 成为镁合金能否作为骨内固定材料最关键的问题。控制医用镁合金降解体内腐蚀速率的主要方法有两种: 一是提高镁合金纯净度或合金化; 二是镁合金表面改性。表面改性方法很多, 如化学转化膜、离子注入、有机高分子膜、沉积涂层、微弧氧化、自组装等, 这些成为医用镁合金表面处理研究的热点。在这些表面处理技术中, 微弧氧化技术在可降解医用镁合金表面形成生物涂层, 可作为骨内固定材料, 这被认为是最有应用前途的方法。微弧氧化技术是利用瞬间游离的微弧, 在镁基体表面高温烧结自生 MgO 陶瓷膜, 形成的陶瓷膜与基体的结合强度高, 其涂层结构为内致密、外多孔, 可以通过调配镀液和工艺获得良好的耐蚀性、抗菌性、生物活性等。Yang 等<sup>[7]</sup>利用微弧氧化方法, 制备了含有硅酸镁的微弧氧化涂层。Wang<sup>[8]</sup>制备的羟基磷灰石微粉涂层降低了材料的降解速率和提高了其生物活性。S. F. Fischerauer 对 ZX50 镁合金种植体进行了微弧氧化处理, 植入鼠

的股骨中, 利用断层扫描对 24 周内的降解过程进行监测, 发现微弧氧化涂层的降解速度明显低于基体<sup>[9]</sup>。

笔者课题组早在十年前开始了镁合金的微弧氧化技术研究, 发现内致密涂层增加, 可提高镁合金的耐蚀性, 但形成的 MAO 涂层生物活性还需要提高。这是由于微弧氧化涂层在放电微孔区域的盲孔效应使反应液体很难进行离子交换, 钙盐粒子很难到达微孔内部。超声清洗的微射流原理使超声清洗具有强大的效果, 超声具有钻缝效应, 使涂层 Ca/P 的含量得到显著提高, 而且靠近基体的致密层更加致密, 生物活性也得到了较大提高。因此, 提出了一种赋予镁合金涂层生物活性的新方法——超声微弧氧化技术<sup>[10]</sup>, 主要研究不同超声功率对涂层相关组织结构及性能的影响<sup>[11]</sup>, 从而得出最优的工艺。在最佳超声微弧氧化工艺下, 对镀液中加入添加剂(如载银)等方面进行了研究<sup>[12]</sup>。

本文主要研究纯镁超声微弧氧化载氟涂层的组织结构与性能的关系。氟是非金属中最活泼的元素, 也是人体所需的微量元素。口腔中含氟牙膏是利用氟离子杀菌, 氟的最佳摄入范围为 2~10 mg/d。另外, 一些研究表明, 氟是影响骨形成的非激素因子, 能参与钙磷代谢和生物钙化, 并能促进成骨细胞的分化和增殖, 有利于骨生长<sup>[13-14]</sup>。将氟元素引入微弧氧化涂层中, 利用其杀菌和生物活性功能, 是否还能提高涂层的耐蚀性、耐磨性等, 因此在微弧氧化电解液中, 添加不同含量的氟化钠, 期望获得的载氟涂层具有优异的生物活性、抗菌性等, 同时增加镁合金作为骨内固定材料的可行性, 为实现医用可降解镁合金临床应用提供理论指导。

## 1 试验

### 1.1 涂层制备

试验材料为镁合金 Mg-1%Zn-1%Mn (wt%), 尺寸为 10 mm×10 mm×1.0 mm。材料表面先后用 36 目、500 目、1000 目、2000 目砂纸打磨。微弧氧化

处理采用 30 kW 双极性脉冲微弧氧化电源,在恒电压下制备微弧氧化多孔陶瓷层,电压为 350 V,频率 500 Hz,时间 10 min。电解液为钙磷酸盐溶液, Ca/P 摩尔比为 30, NaF 的加入量为 0.4、1.4、2.4、3.4 g/L。用镁合金作为阳极,不锈钢镀槽作为阴极,在超声波环境下微弧氧化,超声波仪器为昆山市超声仪器有限公司生产的 KQ-50 型超声仪,超声功率 60 W,频率 40 kHz。

## 1.2 涂层组织观察及性能测试

采用 JSM-6360LV 扫描电子显微镜观察涂层表面形貌,用 FALCON60S 能谱分析仪 (EDAX) 进行涂层表面的元素分析。利用 TT260 涂层涡流测厚仪测定试样表面不同区域的 5 个点,取其平均值作为涂层的平均厚度。借助 ImageJ 6.0 软件分析涂层的表面孔隙率,测定 5 次,取其平均值作为孔隙率。

涂层结合力测定采用粘结-拉伸法,依据 ASTM-C-633 标准《Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings》,用上海合成树脂研究所生产的双组份 E-7 胶(结合强度 > 70 MPa),将涂层试样与相同直径碳钢棒料粘固后,放入烘干箱中,在 100 °C 下保温 3 h。将固化好的每组 5 个试样,在 WDT-1 万能试验机上进行拉伸,取平均值作为涂层的结合强度。加载压力为 0 ~ 100 kN,拉伸速率为 1 mm/min。用哈尔滨工业大学焊接生产技术国家重点实验室先进涂层组设计研制的球-盘式摩擦磨损试验机,进行涂层的摩擦磨损实验,工作环境为模拟体液,摩擦副为直径 6 mm 的刚球,转动半径为 2 mm,转速为 55 r/min,法向载荷为 1 N。

采用 CHI604C 电化学综合测试系统,测定模拟

体液环境下不同涂层的腐蚀塔菲尔曲线,参比电极为 KCl 电极,辅助电极为铂电极,工作电极为涂层试样,扫描速率 5 mV/s。

涂层的抗菌实验中,菌株选用大肠埃希氏菌 (*Escherichia coli*) ATCC 25922,菌株培养按 GB/T 4789.2—2010《食品卫生微生物学检验 菌落总数测定》方法。覆膜法抗菌效能检测中,每组选取 3 个平行试样,用移液枪吸取 100  $\mu$ L 试验菌液,分别滴加在各组试样表面均匀铺开,覆盖无菌的 PE 膜,在 (36 $\pm$ 1) °C 下培养 24 h,进行平板菌落计数。以上试验重复 3 次,统计各组菌落的总数,计算各组试样的抗菌率。抗菌率计算公式为  $R=(B-C)/B\times 100\%$ ,其中,  $R$  为抗菌率(%),  $B$  为对照组(未添加 NaF)试样的平均回收菌落数,  $C$  为试验组试样平均回收菌落数。

## 2 结果及分析

### 2.1 涂层的表面形貌与元素分布

不同载氟涂层表面的 SEM 形貌见图 1。未载氟涂层的孔隙大小不一,随着载氟量的增加,涂层表面的孔隙分布均匀,大孔数量逐渐增加。当 NaF 的添加量为 2.4 g/L 时,微孔平均尺寸为 12  $\mu$ m 左右,再增加 NaF 时,出现很多小孔,孔径不均匀。可能是因为 NaF 加入后,电解液中产生  $F^-$ ,增加放电电流及导电离子,涂层表面放电击穿能量得到提高,使涂层放电通道增加,放电更均匀,表面孔隙均匀。元素分析表明,涂层表面主要以镁、氧为主,并沉积了一定的 P 元素。氟元素含量随电解液中 NaF 浓度的增加而逐渐增加。

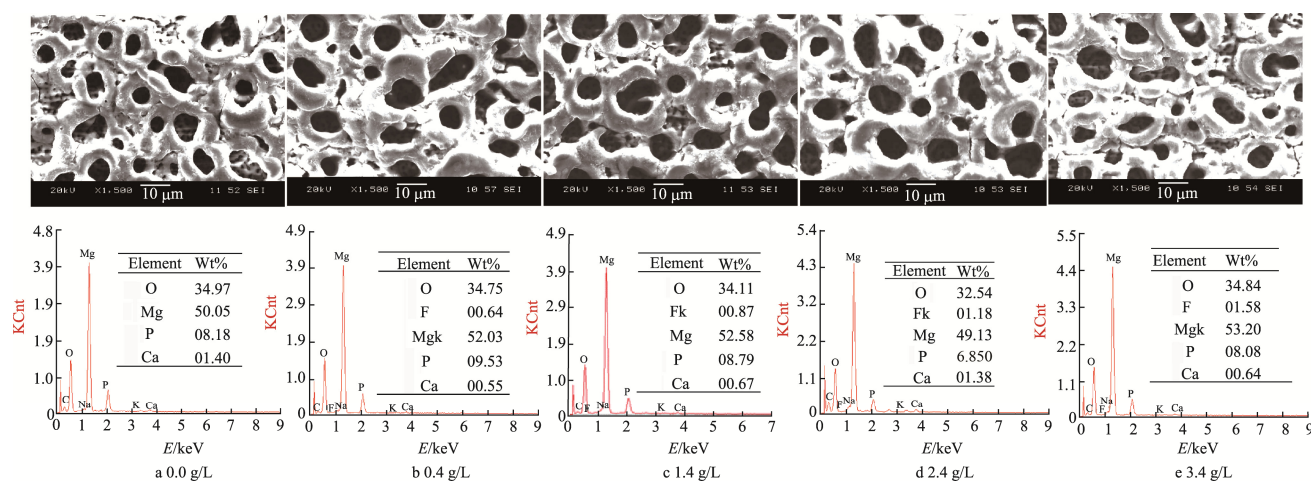


图 1 不同载氟涂层表面形貌及元素分析

Fig.1 Surface morphology and elemental of different fluorine-carrying coatings

### 2.2 涂层的厚度和孔隙率

不同载氟涂层的表面厚度和孔隙率变化见图 2。

随着镀液中 NaF 浓度的增加,涂层厚度曲线呈上升趋势,未加 NaF 的钙磷涂层厚度为 16.5  $\mu$ m,添加 3.4 g/L NaF 时增加到 28.4  $\mu$ m。涂层孔隙率先增加后降低,

未加 NaF 涂层为 23%, 添加 1.4 g/L NaF 时为 27%, 再增加 NaF 时, 涂层的孔隙率下降。与单一 Ca/P 涂层相比, 载氟涂层的厚度增加范围为 4~11  $\mu\text{m}$ , 孔隙率提高的范围为 2%~4%。

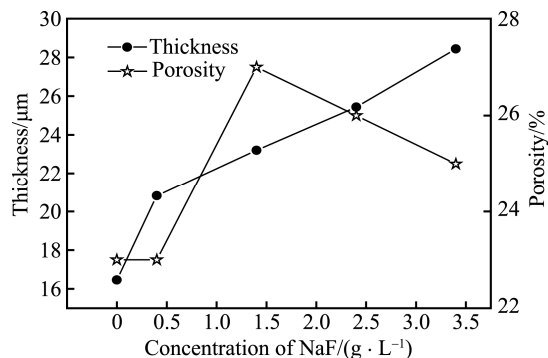


图 2 不同载氟涂层厚度及孔隙率  
Fig.2 Thickness and porosity of different fluorine-carrying coatings

### 2.3 涂层的结合强度

镁合金涂层与金属基体之间需要很好的结合力, 保证作为骨内固定材料的使用寿命。日常生活中, 股骨头在人直立的情况下承载强度为 0.5~1.75 MPa<sup>[5]</sup>。因此, 生物涂层与金属基体之间的结合强度最好大于上述数值, 保证植入过程中不会发生涂层脱落等现象。不同载氟涂层材料的结合强度变化见图 3。载氟涂层结合强度为 19.1~25.6 MPa, 而未载氟的 Ca/P 涂层的结合强度为 15.6 MPa, 与其相比, 载氟涂层的结合强度提高范围为 3.5~10.0 MPa。这可能是在超声微弧氧化过程中, 氟元素作为间隙原子, 在游动微弧高温区易于进入微熔池, 瞬间急冷的条件下, 氧化镁凝固时, 氟进入氧化镁中形成间隙固溶体。但镀液中添加氟化钠质量浓度高于 0.4 g/L, 过量氟元素可在晶格中形成间隙化合物而分布于晶界, 降低了晶间的结合强度, 使涂层的结合强度呈下降趋势。但总体来说, 载氟生物涂层的结合强度均高于未载氟涂层, 并高于股骨头在人直立情况下所能承载的强度。

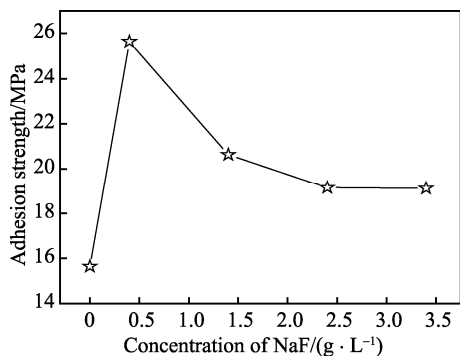


图 3 不同载氟涂层结合强度  
Fig.3 Bonding strength of different fluorine-carrying coatings

### 2.4 涂层的摩擦磨损性能

图 4 是载氟涂层在 SBF 中的摩擦系数与磨损时间之间的关系曲线。涂层在磨损开始阶段, 对磨件半球首先接触的是涂层表面多孔疏松层, 造成疏松层大量脱落, 为不稳定摩擦磨损阶段, 此阶段的摩擦系数上升较快, 波动较大。随着磨损时间的增加, 对磨件半球磨损进入涂层的致密层, 因此, 摩擦系数波动较小, 为稳定摩擦磨损阶段, 该摩擦系数为涂层摩擦系数。在稳定摩擦磨损阶段未载氟的 Ca/P 涂层的摩擦系数为 0.55, 载氟涂层的摩擦系数降低到 0.17~0.35, 在人体 SBF 环境中, 载氟涂层的耐磨性能有较大提高, 其中, 添加 2.4 g/L NaF 的涂层摩擦系数最小, 为 0.17。

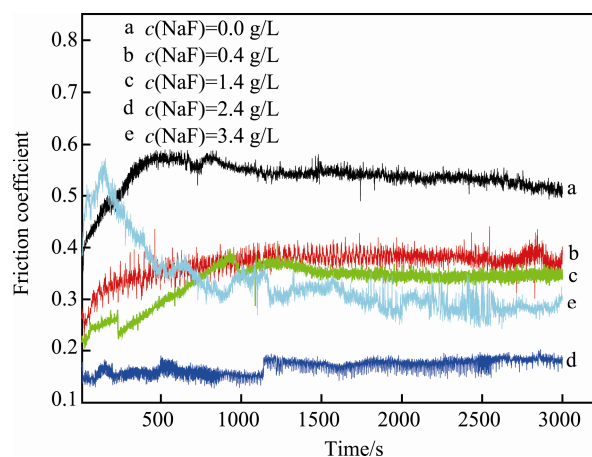


图 4 不同载氟涂层摩擦系数曲线  
Fig.4 Friction coefficient curve of different fluorine-carrying coatings

图 5 是未载氟的 Ca/P 和添加 2.4 g/L NaF 的涂层表面磨损的表面形貌。低倍观察未载氟的 Ca/P 涂层表面形成了很深的灰色半圆磨损犁沟, 磨损与未磨损区域形成浮凸。高倍观察涂层部分脱落, 形成凹坑, 并不规则、大小不一的块状磨损颗粒残留在涂层表面, 更高倍观察磨损平整表面有磨损小颗粒产生, 并发生团聚, 磨损产物覆盖在涂层表面, 形成磨粒磨损。

添加 2.4 g/L NaF 的涂层, 低倍下观察表面磨痕浅, 高倍下观察涂层表面的氧化膜发生损坏, 形成台阶, 进一步高倍观察磨损层, 表面呈针长 1  $\mu\text{m}$  左右的细针状晶状物质。在人体模拟体液中主要发生磨粒磨损加粘着磨损。氟的添加使生物涂层具有很好的耐磨性是因为: 一方面氟元素促进涂层表面氧化物反应膜的形成, 另一方面氟的固溶强化有利于减轻粘着及磨粒磨损。模拟体液本身也是一种润滑剂, 在磨损过程中, 不断浸渍, 进入涂层的微孔中, 吸附磨损磨屑, 使磨损磨屑发生溶解, 起到润滑的作用, 进而减轻了涂层的磨损。



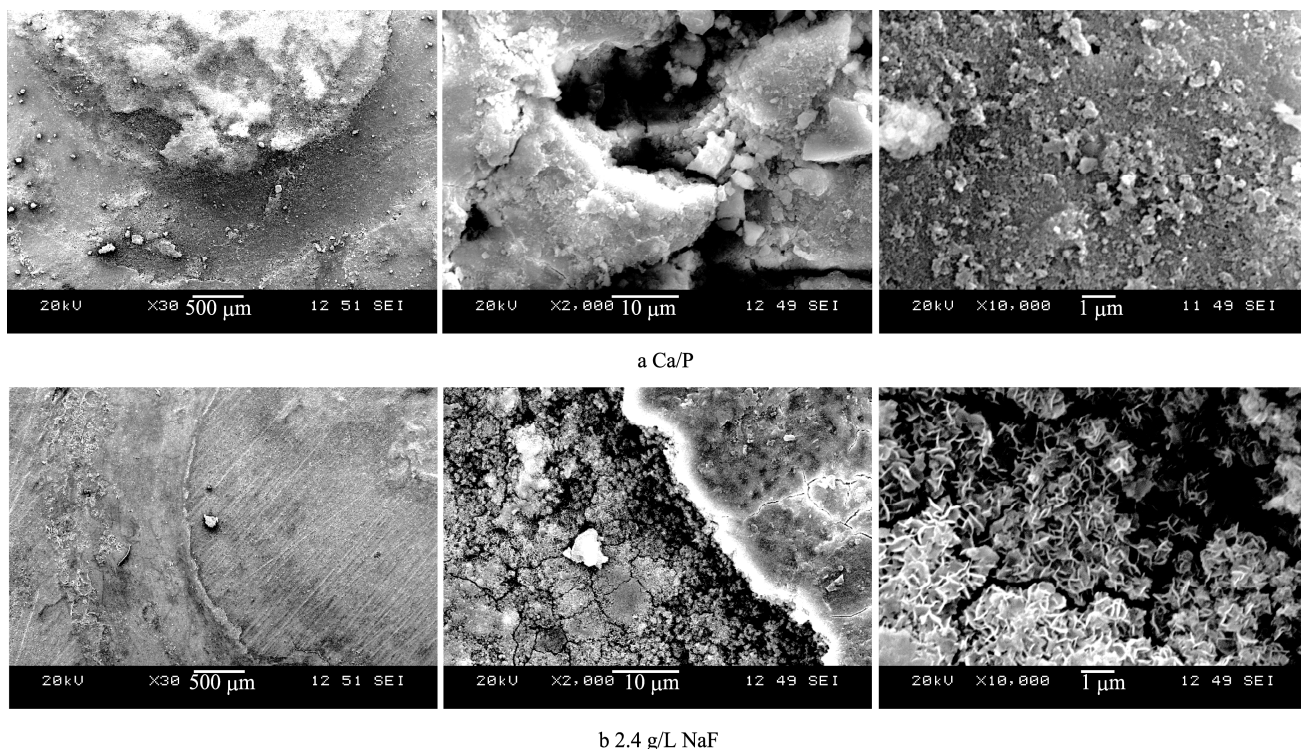


图 5 Ca/P 与添加 2.4 g/L 的 NaF 涂层表面磨损表面形貌  
Fig.5 Surface wear morphology of Ca/P and 2.4 g/L NaF coating

## 2.5 涂层的电化学腐蚀性能

图 6 是不同载氟涂层在 SBF 中的塔菲尔曲线, 表 1 是通过该曲线拟合的涂层的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  和腐蚀电流密度。与未载氟的 Ca/P 涂层相比, 氟的添加使涂层的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  提高了 95 ~ 170 mV, 而自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$  降低了约 2 个数量级。载氟生物涂层在模拟体液环境下的耐蚀性能较未载氟的 Ca/P 涂层有很大提高。这可能是氟元素半径较小, 作为间隙原子, 在微弧氧化过程中可进入氧化镁涂层中形成间隙固溶体, 进而减少微电池的形成, 提高了涂层在腐蚀环境下的耐蚀性能。

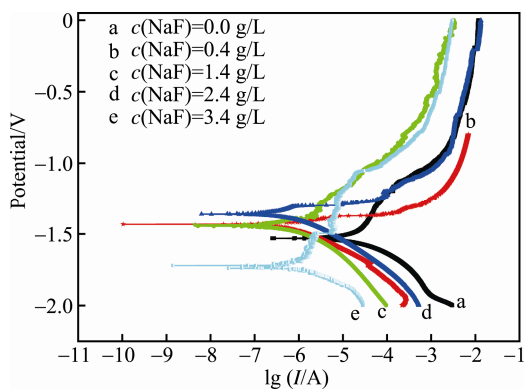


图 6 不同载氟涂层塔菲尔极化曲线  
Fig.6 Tafel polarization curve of different fluorine-carrying coatings

表 1 载氟涂层在模拟体液中的  $E_{\text{corr}}$  和  $J_{\text{corr}}$   
Tab.1 The corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) and the corrosion current density ( $J_{\text{corr}}$ ) of different fluorine-carrying coatings in the SBF

$c(\text{NaF})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$b_a/\text{V}$	$b_c/\text{V}$	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
0	2.564	6.276	-1.532	$2.670\times 10^{-5}$
0.40	1.159	7.621	-1.433	$5.644\times 10^{-7}$
1.40	2.063	6.491	-1.437	$7.115\times 10^{-7}$
2.40	1.259	6.918	-1.362	$3.883\times 10^{-7}$
3.40	1.484	7.745	-1.721	$5.314\times 10^{-7}$

## 2.6 载氟涂层的抗菌性

微弧氧化生物涂层表面存在的多孔形貌, 可为成骨细胞提供良好的生长环境, 但同时也为大肠杆菌等细菌附着提供了便利条件。图 7 及表 2 为不同载氟涂层的菌落和抗菌率。抑菌实验表明, 未载氟的 Ca/P 涂层的细菌菌落数很多, 远远大于载氟涂层, 没有抑菌性。载氟涂层的抗菌率与 NaF 添加量无明显规律变化, 其抗菌率范围为 61%~76%, 表明载氟涂层有一定的抑菌性。氟元素的抑菌功能可能是氟离子的游离对细菌细胞质有酸化作用, 使细菌酶活性下降, 造成细菌不易粘附、增殖及分化, 最终细菌发生凋亡。一些研究表明, 氟元素可能会破坏细菌胞内的呼吸系统、物质传输系统而抑制细菌的生长和代谢<sup>[16]</sup>。因此, 载氟生物涂层具有一定的抑菌功能, 能起到一定的消炎杀菌作用。

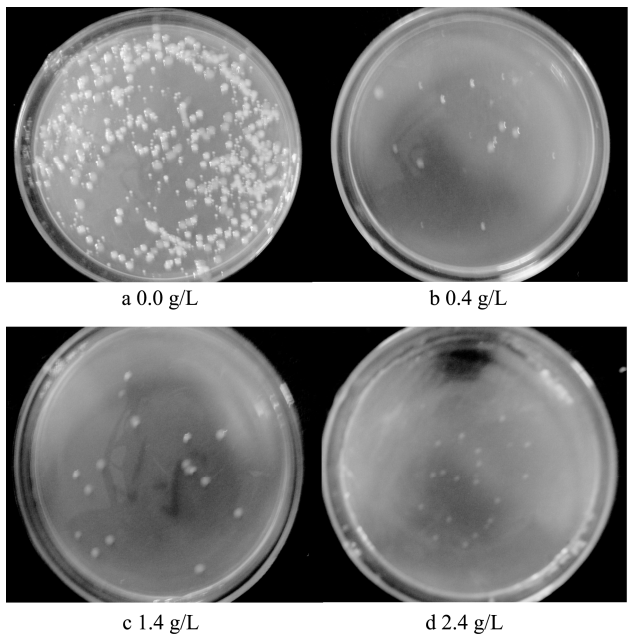


图 7 不同载氟涂层培养 24 h 的细菌菌落  
Fig.7 Bacteria colonies on fluorine-carrying coatings surface after culturing 24 h

表 2 载氟涂层的抗菌率

Tab.2 The antibacterial rate of fluoride-carrying coating

$c(\text{NaF})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	平均活菌数量	抗菌率/%
0	124	
0.4	32	74
1.4	29	76
2.4	48	61
3.4	31	75

### 3 结语

1) 在微弧氧化镀液中添加适量的 NaF，使涂层表面孔隙分布更均匀，氟元素含量和涂层厚度随着 NaF 浓度的升高而增加。

2) 与未载氟的 Ca/P 涂层相比，载氟涂层的结合强度提高了 3.5~10.0 MPa，摩擦系数降低了 0.17~0.35，氟的加入能够有效提高超声微弧氧化涂层的结合强度和耐磨性。

3) 载氟涂层的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  提高了 95~170 mV，而自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$  降低了约 2 个数量级，使涂层的耐腐蚀性得到提高。载氟涂层的抗菌率为 61%~76%，与未载氟的 Ca/P 涂层相比有一定的抑菌性。

4) 载氟生物涂层在磨损中，氟元素可促进涂层表面氧化物反应膜的形成，有利于减轻粘着及磨粒磨损。氟元素为间隙原子，可进入氧化镁涂层而形成间隙固溶体，减少了微电池的形成，进而提高了涂层在模拟体液中的耐蚀性能。

### 参考文献：

[1] NAGELS J, STOKDIJK M, ROZING P M. Stress Shelding and Bone Resorption in Shoulder Arthroplasty[J]. Shoulder and Elbow Surgery, 2003, 12(1): 35—39.

[2] STAIGER M P, PIETAK A M, HUADMAI J, et al. Mag- nesium and Its Alloys as Orthopedic Biomaterials: A Re- view[J]. Biomaterials, 2006, 27(9): 1728—1734.

[3] HAN H S, KIM Y Y, KIM Y C, et al. Bone Formation within the Vicinity of Biodegradable Magnesium Alloy Implant in a Rat Femur Model[J]. Metals and Materials International, 2012, 18(2): 243—247.

[4] WONG H M, YEUNG K W K, LAM K O, et al. A Bio- degradable Polymer-based Coating to Control the Per- formance of Magnesium Alloy Orthopaedic Implants[J]. Biomaterials, 2010, 31(8): 2084—2096.

[5] WITTE F. The History of Biodegradable Magnesium Implants: A Review[J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(5): 1680—1692.

[6] SONG G L, SONG S Z. A Possible Biodegradable Mag- nesium Implant Material[J]. Advanced Engineering Mate- rials, 2007, 9(4): 298—302.

[7] LIN X, TAN L L, ZHANG Q, et al. The in Vitro Degr- adation Process and Biocompatibility of a ZK60 Magne- sium Alloy with a Forsterite-containing Micro-arc Oxida- tion Coating[J]. Acta Biomaterialia, 2012, 20: 523.

[8] TANG H, YU D Z, LUO Y, et al. Preparation and Cha- racterization of HA Microflowers Coating on AZ31 Magnesium Alloy by Micro-arc Oxidation and a Solution Treatment[J]. Applied Surface Science, 2013, 264: 816—822.

[9] FISCHERAUERA S F, KRAUSC T, WU X, et al. In Vivo Degradation Performance of Micro-arc Oxidized Magnesium Implants: A Micro-CT Study in Rats[J]. Acta Biomaterialia, 2013, 9(2): 5411— 5420.

[10] 曲立杰, 李慕勤, 刘苗, 等. 超声-微弧氧化医用镁合金 体外降解性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(1): 96—99.

QU Li-jie, LI Mu-qin, LIU Miao, et al. Study on In-vitro Degradation of Ultrasonic Micro Arc Oxidation Medical Magnesium Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engi- neering, 2014, 43(1): 96—99.

[11] 李慕勤, 马臣, 张爱琴. 镁、钛表面超声微弧氧化载银 抗菌生物活性涂层制备方法: 中国, ZL2009100- 72105.7[P]. 2011-12-07.

LI Mu-qin , MA Chen, ZHANG Ai-qin. Method for Pre- paring Magnesium and Titanium Surface Ultrasonic Mi-

- cro Arc Oxidation Carrier Silver Antibacterial Bioactivity Coating: China, ZL200910072105.7[P]. 2011-12-07.
- [12] 刘继光, 李喜峰, 高燕, 等.  $\text{AgNO}_3$  对超声微弧氧化纯镁生物涂层组织及性能影响[J]. 中国体视学与图像分析, 2014, 19(2): 169—174.
- LIU Ji-guang, LI Xi-Feng, GAO Yan, et al. Effect of  $\text{AgNO}_3$  on Microstructure and Mechanical Properties of Pure Magnesium Oxide Coated by Ultrasonic Micro Arc Oxidation[J]. Chinese Journal of Stereology and Image Analysis, 2014, 19 (2): 169—174.
- [13] 田爱欣, 王玮. 微量元素氟和人体健康[J]. 中国食物与营养, 2008(3): 53—54.
- TIAN Ai-xin, WANG-wei. Trace Element Fluorine and Human Health [J]. Food and Nutrition in China, 2008(3): 53—54.
- [14] YAP A U J, KHOR E, FOO S H. Fluoride Release and Antibacterial Properties of New-generation Tooth Colored Restoratives[J]. Oper Dent, 1999, 24(3): 297—305.
- [15] 孙俊英, 唐天驷, 洪天禄, 等. 巨孔全宽股骨头假体的生物学固定与 X 射线表现[J]. 中华骨科杂志, 1997, 17(3): 607—610.
- SUN Jun-ying, TANG Tian-si, HONG Tian-lu, et al. Biologic Fixation and X-ray Manifestations of Huge Porous-coated Femoral Components[J]. Chinese Journal of Orthopaedics, 1997, 17(3): 607—610.
- [16] 刘慧颖, 伊哲, 王学金, 等. 氟离子注入钛表面改性抗菌性能的研究[J]. 口腔医学, 2008, 28(6): 287—290.
- LIU Hui-ying, YI Zhe, WANG Xue-jin, et al. Effects of Fluoride Ion-implanted Titanium on Antibacterial Activity in Vitro[J]. Stomatology, 2008, 28(6): 287—290.