

Ti6Al4V 表面激光熔覆生物陶瓷复合涂层研究

李福泉 王树立 陈彦宾 邹 帅

哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001

摘要 针对 Ti6Al4V 合金在作为医用植入体中存在耐磨性及生物活性差的问题, 采用激光熔覆制备表面羟基磷灰石 HA/TC4 复合生物陶瓷涂层。综合利用基体的力学性能和涂层的生物性能, 具有显著优势。通过设计复合涂层的成分配比和优化激光加工工艺参数, 在 Ti6Al4V 合金表面制备了成型良好、无冶金缺陷的单道和多道搭接生物复合涂层。对表面复合涂层的微观组织及性能进行了研究, 结果表明涂层中生成了 α -Ti、Ti₃P、TiO、CaTiO₃ 和 β -Ca₃(PO₄)₂ 等相。涂层的摩擦系数低于基体, 磨痕宽度小于基体, 表明复合涂层具有优良的耐磨特性。模拟体液在涂层表面的接触角小于在钛基体表面接触角, 表明激光熔覆涂层改善了基体的表面润湿性。

关键词 光学制造; 钛合金; 激光熔覆; 涂层; 羟基磷灰石; 润湿性

中图分类号 TG456.7

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0603005

Investigation of Bioceramic Composite Coatings Fabricated by Laser Cladding on Ti6Al4V Surface

Li Fuquan Wang Shuli Chen Yanbin Zou Shuai

State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology,
Harbin, Heilongjiang 150001, China

Abstract To improve the wear resistance property and bioactivity of Ti6Al4V alloy which is utilized as implant in medical application, the composite coating of Hydroxyapatite (HA)/TC4 is fabricated on the surface of Ti6Al4V alloy by laser cladding. This process has shown distinctive advantages due to combination the mechanical property of metal substrate and the biological property of ceramic coating. Through optimizing the ratio of HA/TC4 composite and laser cladding parameters, ideal single layer and multiple layer overlapped bioceramic composite coating is fabricated without metallic defects. The composite coating contains phases such as α -Ti, Ti₃P, TiO, biocompatible ceramic phases as CaTiO₃ and β -Ca₃(PO₄)₂. The width of wear track of composite coating is lower than that of the substrate, which indicate that the wear resistance of Ti6Al4V alloy is significantly improved. The contact angle of simulated body fluid (SBF) against coating is smaller than that against the titanium substrate, which indicate that the wettability is improved by laser cladding coating.

Key words optical fabrication; titanium; laser cladding; coating; Hydroxyapatite; wettability

OCIS codes 140.3390; 310.1860; 310.1515

1 引 言

Ti6Al4V 作为医用金属被大量用于人工骨、关节等硬组织修复和置换植入体中, 主要在于钛合金与人体骨骼相近的密度、较低的弹性模量和优良的综合力学性能。但是, Ti6Al4V 合金较差的耐磨损性能在一定程度上影响其服役寿命, 而且体液环境会导致金属表面的腐蚀, 可能会使某些金属离子游离出来进入肌体组织, 产生过敏、毒性等不良反应^[1], 更重要的是钛合金为生物惰性材料, 与骨组织只能形成机械嵌合而无法形成骨性结合。羟基磷灰石[简称 HA, 化学式 Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]是致密骨组织中最主要的无机成分, 具有优异的骨传导性和生物活性^[2], 但其较低的断裂韧性和抗弯强度等指标一直严重制约其在承载骨植入体领域的应

收稿日期: 2014-12-19; 收到修改稿日期: 2015-03-03

基金项目: 国家自然科学基金(51175114)

作者简介: 李福泉(1972—), 男, 博士, 副教授, 主要从事激光表面工程领域方面的研究。E-mail: lifuquan@hit.edu.cn

用。因此,在钛合金表面涂覆含 HA 的生物活性涂层,使涂层材料同时兼具金属基体和陶瓷涂层的优点,是研究和开发新型骨植入体材料理想的方法。

等离子喷涂具有效率高、重复性好及适合工业化生产等优点,是目前制备 HA 生物陶瓷涂层研究最为深入的方法。但是,对于 Ti6Al4V 合金表面制备 HA 涂层,热喷涂涂层存在涂层结晶度低、弹性模量大、结合强度低的问题。在临床应用中易于发生 HA 涂层脱落的现象^[3]。与之相比较,激光熔覆制备生物活性涂层能够与基体形成牢固的冶金结合,而且激光熔覆快速加热和冷却的特点使涂层具有细小致密的组织特征,能够保证涂层良好的力学性能和生物学性能。采用激光熔覆制备 HA 生物活性涂层的相关研究得到开展。Lusquinos 等^[4]研究了同步吹送 HA 粉末的脉冲光纤激光在 Ti6Al4V 合金表面制备磷酸钙生物活性陶瓷涂层的工艺特性和组织特征,发现涂层与基体的界面处生成了钛酸钙和磷化钛等物相,表明涂层与基体形成了良好的化学冶金结合。Yang 等^[5]对脉冲 YAG 激光预置 HA 和 HA-SiO₂ 粉末制备生物活性陶瓷涂层的微观组织和生物学性能进行了研究,发现 HA 涂层和 HA-SiO₂ 复合涂层的体外生物活性和成骨细胞相容性均明显优于 Ti6Al4V 基体,且 HA-SiO₂ 复合涂层的生物学性能要优于纯 HA 涂层。陈等^[6]采用了 HA-Ti 过渡层在纯钛表面制备磷酸钙生物梯度涂层。研究发现涂层的微观组织为排列规则的胞状树枝晶,胞枝晶长宽比很大,垂直于涂层与过渡层界面向上生长,而且越靠近涂层表面组织越细小。邓等^[7]对 Ti6Al4V 合金表面激光熔覆法原位合成与涂覆 HA 生物陶瓷涂层的微观组织和界面结合强度进行研究。刘等^[8]利用宽带激光熔覆法在医用钛合金表面原位合成制备了三层生物梯度复合涂层,梯度生物陶瓷复合涂层横截面包括基体、合金化层和陶瓷层三个区域,陶瓷层的微观组织为胞状晶基底(CaO+CaTiO₃+HA)上分布着白色 TiO₂ 和灰色 β-TCP 的颗粒相,保证了复合涂层具有良好的生物活性。Zheng 等^[9]研究了 Ti6Al4V 合金表面宽带激光原位合成与涂覆含 HA 的生物梯度涂层在模拟体液中的生物学性能,发现激光原位合成与涂覆 HA 梯度涂层明显提高了钛合金的生物活性。

由于 Ti 合金基体与 HA 涂层的显著性能差别,采用复合涂层可以避免涂层与基体的突变,有利于 HA 涂层与基体获得优良的结合。基于以上分析,采用预置式激光熔覆制备表面 HA/TC4 复合生物陶瓷涂层。通过设计复合涂层的成分配比和优化激光加工工艺参数,在 Ti6Al4V 合金表面制备了成型良好、无冶金缺陷的单道和多道搭接生物复合涂层,并对涂层的微观组织、摩擦磨损性能及体液润湿性进行研究。

2 试验材料及方法

基体材料为退火态 Ti6Al4V 合金,试板尺寸 100 mm×50 mm×2 mm。涂层材料包括粒度 45~100 μm 的 Ti6Al4V 粉和平均粒度 12 μm 的 HA 粉。熔覆层材料的原始成分配比直接影响生物陶瓷复合涂层的质量和综合性能。表 1 所示为 Ti6Al4V 与 HA 物理性质和力学性能的对比,HA 为无机非金属材料,Ti6Al4V 为金属材料,二者的线膨胀系数和断裂韧性等性质相差较大,同时激光熔覆具有快速加热和冷却的特点,如果直接在 Ti6Al4V 合金表面激光熔覆纯 HA 陶瓷粉末,在凝固过程中涂层与基体之间会产生很大的热应力,从而使涂层内部和界面处的裂纹倾向增大,导致界面结合强度等力学性能下降,甚至会造成表面涂层的剥离和脱落。

表 1 Ti6Al4V 与 HA 物理性质和力学性能的对比

Table 1 Comparison of physical and mechanical property of Ti6Al4V and HA

Materials	Density /(g·cm ⁻³)	Coefficient of linear expansion /10 ⁻⁶ K ⁻¹	Modulus of elasticity /GPa	Fracture toughness /(MPa·m ^{1/2})	Tensile strength /MPa
Ti6Al4V	4.51	8.8	110	40	965
HA	3.16	15	0.5~5.3	<1	>51

试验采用 HA 和 Ti6Al4V 两种粉末作为涂层材料,Ti6Al4V 粉末的添加有助于降低涂层与基体线膨胀系数的差异和提高界面的结合性能。综合考虑涂层的生物相容性及其与基体的良好结合性,设计 40%HA/60%TC4、60%/40%TC4 和 80%HA/20%TC4(选择质量配比)三种复合涂层的原始成分配比,制备兼具优良的冶金结合性能和生物学性能的生物陶瓷复合涂层。通过充分研磨使粉末内 Ti6Al4V 粉及 HA 粉的两种组分混合均匀。将体积比为 1:10 的硅酸钠颗粒溶解于相应比例的温水中,搅拌至颗粒完全溶解形成无色透明的溶液。冷却后用粘结剂与混合粉末调成糊状,均匀涂覆在基体表面,控制涂层的预置厚度为 0.3 mm。为了

除去硅酸钠中含有的结晶水,对预置完成的涂覆层在 100 ℃条件下烘干 1 h,发现 60%HA 和 80%HA 涂层发生了较严重的开裂和脱落现象。据此对预置涂层的干燥方式进行了改进,先将涂覆层在自然条件下风干 2 h,再在 100 ℃下烘干 0.5 h,既能避免预置涂层的较大面积脱落,又有效解决了涂层中的微气孔问题,获得了良好的工艺效果。

采用 3 kW 扩散冷却 CO₂激光加工系统进行激光熔覆试验。相同工艺参数下,比较研究 HA 质量分数(下同)分别为 40%、60%和 80%的涂层截面,试验发现在圆形光斑激光熔覆过程中 80%HA 预置涂层存在局部脱落的现象,一定程度上影响搭接试验的进行,这是由于圆形光斑窄带熔覆熔池中央区域的温度梯度过高和 80%HA 复合预置层与 Ti6Al4V 基体线膨胀系数差异偏大共同引起的。因此,激光熔覆工艺优化及多道搭接试验以 40%和 60%HA 成分配比为主要研究对象。试验获得优化的单道熔覆工艺参数为:预置陶瓷复合涂层厚度 0.3 mm,激光束选择 30 mm 正离焦,激光功率 $P=600$ W,扫描速度 $V=0.3$ m/min,采用 Ar 气对熔池正面进行保护。在单道熔覆工艺参数优化完成的基础上进行了多道搭接试验。对于 HA 质量分数为 40%的涂层采用了 10%、20%和 30%三种搭接率进行多道熔覆。观察发现,熔覆层表面成型均比较规则平整,道与道之间的过渡比较平滑,搭接处形成了良好的冶金结合。搭接率为 20%时,熔覆层中气孔和裂纹等缺陷明显比搭接率为 30%时少,同时稀释率也比搭接率为 30%时小。综合宏观成型和截面形貌,选择多道搭接率 20%。在优化的参数下获得的多道搭接熔覆层形貌如图 1 所示。

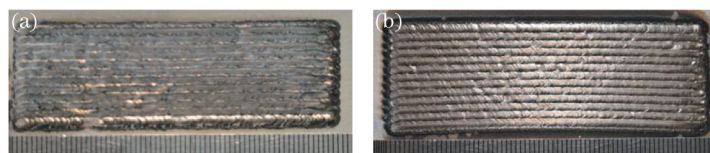


图 1 优化参数条件下获得多道搭接表面生物陶瓷复合熔覆层。(a) 40%HA/60%TC4; (b) 60%HA/40%TC4

Fig.1 Multiple layer overlapped bioceramic composite cladding coating under the condition of optimized parameters. (a) 40%HA/60%TC4 composite; (b) 60%HA/40%TC4 composite

利用 VHX-100 型光学显微镜、Quanta 200FEG 型扫描电镜(SEM)、D/MAX-RB 12 KW 型 X 射线衍射仪(XRD)、HVS-1000Z 型显微硬度计、CJS111A 型摩擦磨损试验机、VAF-30 型润湿角测量仪对生物陶瓷复合涂层的微观组织、物相构成、表面层硬度、表面层摩擦系数、表面润湿性能等进行研究。

3 结果与讨论

3.1 复合涂层的微观组织

图 2 为在优化的工艺参数下获得的激光熔覆 40%HA 成分配比的复合涂层横截面组织形貌。从图中可以看出,熔覆层和热影响区之间结合紧密,具有清晰的界面,且界面处未观察到明显的裂纹、气孔、夹渣等缺陷,表明复合涂层与基体形成了良好的冶金结合。从图 2 中可以观察到熔覆层上部存在细小的等轴晶区,中下部为树枝晶区,底部熔合区出现胞状晶。在热影响区靠近熔合区的位置,原高温 β -Ti 晶粒中由于部分发生马氏体相变生成针状 α' -Ti,同时由于晶粒受热长大而形成两相粗晶区。在生物陶瓷复合涂层横截面内自结合界面至涂层上表面,凝固过程中的成分过冷度逐渐增大,固/液界面稳定因子 G/R 逐渐减小,故复合涂层相应区域的微观组织呈现胞状晶、胞状树枝晶、树枝晶和等轴晶规律演变的特点。



图 2 生物陶瓷复合涂层截面形态

Fig.2 Cross-section morphology of bioceramic composite coating

图3为激光功率 $P=600\text{ W}$ 、扫描速度 $V=0.3\text{ m/min}$ 参数下获得的40%HA成分比复合涂层的组织形貌SEM照片。熔池凝固过程中,越靠近涂层表面温度梯度越小,成分过冷度越大,凝固速率越快,因而微观组织越细小。从图3(a)和(b)中可以明显地看出树枝晶的形状和晶间共晶物的形貌。涂层上部组织细密,共晶物分散,局部甚至连接成网状。涂层下部的晶间偏聚更明显,枝晶间共晶物更发达。图3(c)及(d)为多道激光熔覆各道搭接区域的微观组织。多道搭接区域由于二次受热,与未搭接区域相比枝晶尺寸有所增大,局部的枝晶间共晶物也比未搭接区域粗大。

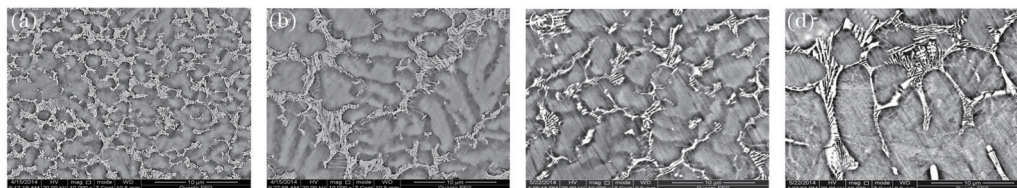


图3 激光熔覆40%HA/60%TC4生物陶瓷复合涂层的背散射微观组织。(a) 熔覆层上部;(b) 熔覆层下部;
(c) 搭接区域上部;(d) 搭接区域下部

Fig.3 Back-scattering microstructure of bioceramic composite laser cladding coating with 40%HA/60%TC4. (a) Upper part of coating; (b) bottom part of coating; (c) upper part of overlapped area; (d) bottom part of overlapped area

为确定复合涂层中各个物相的成分,对复合涂层横截面进行了X射线能谱(EDX)分析,对图3(d)中晶粒内部及晶间元素含量进行EDX分析。分析的结果如表2所示。晶内位置Ti元素的含量略高于晶间,而P元素的含量则明显低于晶间,一般认为P元素的烧损比Ca严重很多,但是涂层中P元素的含量远远高于Ca,造成P元素偏聚于晶间的原因可能是P与Ti形成稳定的低熔点共晶物得以保留在涂层中,富Ca相可能烧损或者上浮到涂层外表面。从EDX分析结果可以确定枝晶内部是先结晶Ti的固溶体,晶间含有熔点较低的Ti、P共晶物。

表2 涂层不同区域EDX分析(at.%)

Table 2 EDX results of different areas in coating (at.%)

Position	O K	Al K	Si K	P K	Ca K	Ti K	V K
Intergranular	5.02	8.94	2.82	8.90	0.10	70.44	3.79
Transgranular	6.18	13.69	2.39	0.83	0.22	73.50	3.19

能谱分析结果显示涂层中Ca元素的含量较少,因此推测富Ca相可能上浮到涂层外表面。为了确定Ca元素的去向,对涂层表面进行SEM/EDS分析,图4所示为涂层表面SEM形貌,EDX分析发现A点成分为:45.32%O, 5.79%Al, 0.74%Si, 0.63%P, 24.52%Ca, 22.99%Ti。B点EDX结果为:48.17%O, 8.18%Al, 0.48%Si, 0.53%P, 35.73%Ca, 6.84%Ti, 0.07%V。可见A点所在灰色区域主要含有O、Ca和Ti三种元素,结合元素数量百分比推测灰色区域可能包含CaO和TiO等相,可以证实富钙相由于密度较小而上浮至涂层外表面。

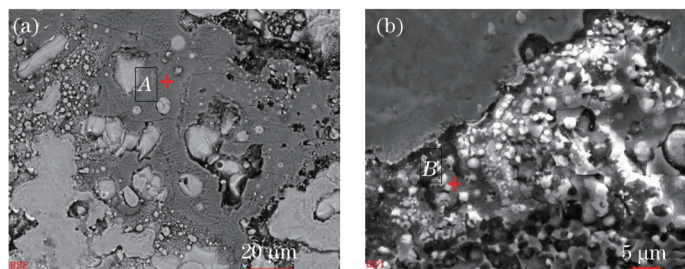


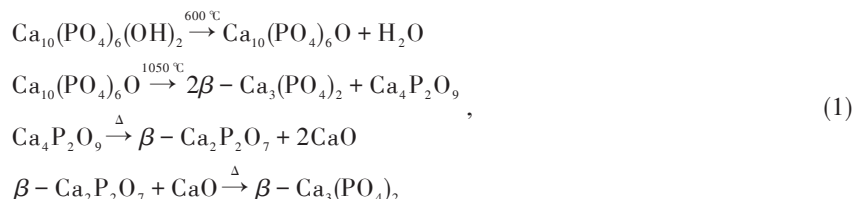
图4 熔覆层表面SEM形貌

Fig.4 SEM morphology of surface of cladding coating

3.2 复合涂层的物相分析

为进一步确定生物复合层中的物相组成,对40%HA成分比和60%HA成分比多道搭接激光熔覆复合涂层表面进行XRD分析,试验结果如图5所示。从图中可以看出40%HA涂层中主要含有 α -Ti、 Ti_3P 、TiO、 CaTiO_3 等物相, CaTiO_3 及 Ti_3P 的生成表明Ti基体与表面生物层形成了冶金结合,有利于改善涂层与基体的结合性能。当HA质量分数增加到60%时,涂层中出现了具有更好的生物活性和生物相容性的 β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 生物陶瓷相^[10]。涂层表面未检测到HA相的存在,表明激光熔覆过程中HA发生了分解。HA在高温下发生的

分解反应如下^[11-14]:



通过(1)式可以看出,生物涂层中的HA在激光辐射作用下会分解出 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 CaO ,两种物质分别是构成磷酸钙生物陶瓷和生物活性玻璃陶瓷的主要成分。HA除发生以上反应外,同时还可直接分解成 CaO 和P的氧化物,HA的分解产物与Ti6Al4V粉末和基体通过原子或分子之间的结合和扩散也会发生化学反应,Ti与P的氧化物反应生成 Ti_3P 和 TiO_2 及 TiO , CaO 在高温作用下可与 TiO_2 发生化学反应生成 CaTiO_3 :



试验发现40%HA复合涂层中不含 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 相,可能是HA的直接分解产物与Ti之间的反应程度过强造成的。当HA配比提高到60%,其直接分解产物与Ti的反应程度减弱,而HA分解成 CaO 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的反应程度相对增强,因而提高涂层中HA成分配比可以弥补激光辐射作用下Ca和P元素的部分烧损。

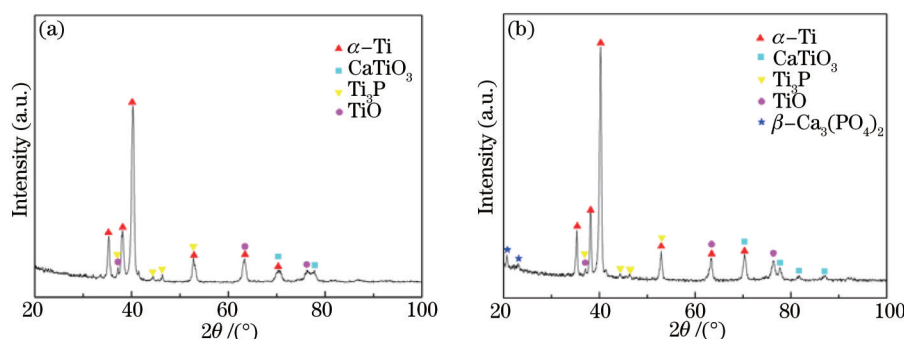


图5 生物复合涂层的XRD图谱。(a) 40%HA/60%TC4; (b) 60%HA/40%TC4

Fig.5 XRD patterns of ceramic composite coating. (a) 40%HA/60%TC4; (b) 60%HA/40%TC4

3.3 复合涂层显微硬度研究

图6为激光熔覆40%HA成分配比和60%HA成分配比的生物陶瓷复合涂层横截面的显微硬度分布。由于表面复合涂层在激光熔覆过程中生成了 Ti_3P 、 TiO 、 CaTiO_3 等硬质陶瓷相,而且复合涂层的微观组织因迅速加热和冷却而得到明显细化,因此横截面内表面复合涂层的显微硬度最高,最高硬度值达到923 $\text{HV}_{0.2}$,为Ti6Al4V基体平均硬度值350 $\text{HV}_{0.2}$ 的将近3倍。由涂层显微组织特点可知,涂层上部为细小的等轴晶,涂层中下部受凝固过程中温度梯度和母材的稀释作用呈现为较粗大的树枝晶和胞状树枝晶,因此生物陶瓷复合涂层下部的显微硬度比涂层上部低90 $\text{HV}_{0.2}$ 左右。另外,热影响区的平均显微硬度为375 $\text{HV}_{0.2}$,与母材的平均显微硬度值350 $\text{HV}_{0.2}$ 相差不大。从复合涂层表面至热影响区显微硬度逐渐下降,有助于减小涂层与基体间的残余应力,也从侧面说明涂层与基体形成了良好的冶金结合。

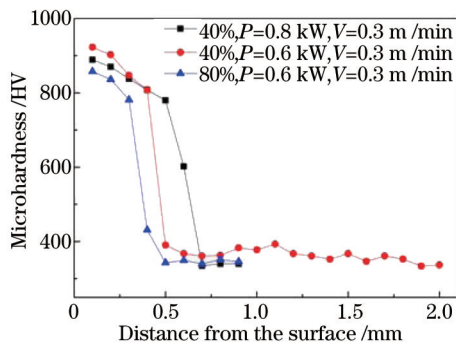


图6 生物陶瓷复合涂层的表面显微硬度

Fig.6 Microhardness of bioceramic composite coating

3.4 复合涂层的摩擦性能研究

对激光熔覆生物复合涂层与基体的摩擦系数进行了研究。采用CJS111A型摩擦磨损试验机,摩擦副为Si₃N₄陶瓷球,载荷100 g,偏心距2 mm,转速400 r/min,持续磨损时间10 min。在稳定摩擦阶段,Ti6Al4V基体的摩擦系数为0.4935,而40%HA成分分配比和60%HA成分分配比的生物陶瓷复合涂层的摩擦系数分别为0.4181和0.3988,即复合涂层的摩擦系数均低于Ti6Al4V基体。图7为激光熔覆生物复合涂层与基体磨痕的宏观形貌。激光熔覆40%HA成分分配比和60%HA成分分配比的涂层磨痕的平均宽度分别为520 μm和640 μm,可见磨痕宽度随涂层粉末中HA质量分数的增大而增加,而且生物涂层的磨痕宽度均远小于Ti6Al4V基体的磨痕宽度860 μm。结合涂层的微观组织特点可知,涂层中生成的CaTiO₃、β-Ca₃(PO₄)₂等硬质陶瓷相和亚晶间的富磷共晶物对涂层基底起到强化和保护作用,摩擦过程中滑动接触只能发生在部分凸起部位,因此摩擦系数与基体相比有所降低^[15]。

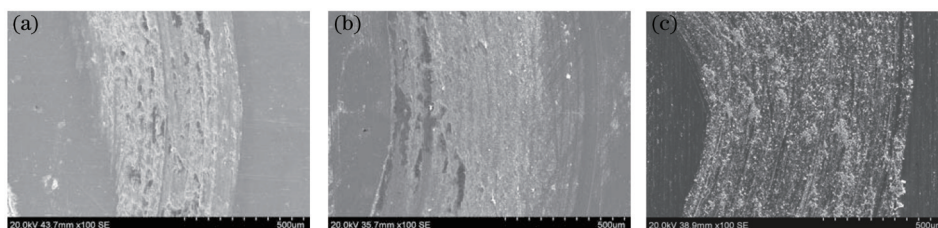


图7 生物活性涂层与基体的磨痕形貌。(a) 40%HA/60%TC4; (b) 60%HA/40%TC4; (c)Ti-6Al-4V 基体

Fig.7 Morphology of wear track of bioceramic composite coating and substrate. (a) 40%HA/60%TC4; (b) 60%HA/40%TC4; (c)Ti-6Al-4V substrate

3.5 复合涂层的润湿性能研究

润湿试验在室温条件测量自制的模拟体液(SBF-C)在生物复合涂层和Ti6Al4V基体表面的接触角,模拟体液与人体血浆的离子浓度对比如表3所示^[16-17]。

表3 人体血浆和模拟体液的离子浓度(10⁻³mol/L)^[16,17]

Table 3 Ion concentrations of human blood plasma and SBF

Components	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Plasma	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5

图8所示为液滴处于稳定状态时在基体和生物复合涂层表面的润湿形貌和接触角。激光熔覆40%HA成分分配比和60%HA成分分配比生物陶瓷复合涂层表面的接触角分别为50°和45°,均小于模拟体液在Ti6Al4V基体表面的接触角数值61°,而且随着涂层粉末中HA质量分数的增加,SBF在材料表面的接触角呈减小趋势。激光熔覆生物复合涂层提高了钛合金基体的表面润湿性。

激光熔覆生物复合涂层改善材料表面润湿性的可能原因主要有以下几个方面:首先,激光熔覆后试样表面粗糙度有所增加,导致固-液接触面积大于表观的几何接触面积,使材料的表面能有所增大;同时激光熔覆过程中产生了Ti₃P、CaTiO₃、Ca₃(PO₄)₂等高润湿性的陶瓷相,而P和Si元素在枝晶间发生明显偏聚,导致晶界凹槽的产生,使三相线升高,进一步增强了液体与表面的润湿性能;此外激光熔覆快速加热和凝固的特征细化了生物涂层的微观组织,细小的等轴晶和树枝晶有助于增加晶界能,也使晶界凹槽效应更加显著。

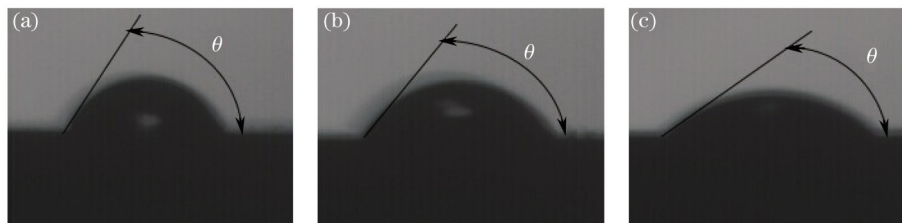


图8 模拟体液在基体及生物复合涂层表面润湿角形貌。(a) Ti-6Al-4V基体; (b) 40%HA/60%TC4; (c) 60%HA/40%TC4

Fig.8 Surface wetting angle morphology of SBF on substrate and bioceramic composite coating. (a) Ti-6Al-4V substrate; (b) 40%HA/60%TC4; (c) 60%HA/40%TC4

4 结 论

1) 通过设计涂层的成分和优化工艺参数,在Ti6Al4V合金表面激光熔覆制备了成型良好的HA/TC4复合涂层。涂层的微观组织以等轴晶、树枝晶和晶间的共晶物组成。涂层中生成了 α -Ti、Ti₃P、TiO、CaTiO₃和 β -Ca₃(PO₄)₂等相。

2) 表面复合涂层在激光熔覆过程中生成了Ti₃P、TiO、CaTiO₃等硬质陶瓷相,涂层硬度值可达基体平均硬度值的近3倍。复合涂层的摩擦系数低于Ti6Al4V基体,磨痕宽度也小于基体,表明生物复合涂层具有优良的耐磨性能。

3) 激光熔覆生物陶瓷复合涂层表面的模拟体液接触角小于模拟体液在Ti6Al4V基体表面的接触角。随着涂层粉末中HA质量分数的增加,SBF在材料表面的接触角呈减小趋势。与钛基体相比,生物陶瓷复合涂层改善了体液润湿性。

参 考 文 献

- Huang Weijiu, Li Zhaofeng. Research progress in surface modification of biomedical titanium alloys[J]. Materials Review, 2006, 20(7): 369-379.
黄伟九, 李兆峰. 医用钛合金表面改性研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(7): 369-379.
- Kensuke K, Masazumi O. Hydroxyapatite coating of titanium implants using hydroprocessing and evaluation of their osteoconductivity [J]. Bioinorganic Chemistry and Applications, 2012, 2012: 730693.
- Zheng Xuebin, Xie Youtao. Progress on biomedical ceramic coatings prepared by thermal spraying[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(1): 12-20.
郑学斌, 谢有桃. 热喷涂生物陶瓷涂层的研究进展[J]. 无机材料学报, 2013, 28(1): 12-20.
- Lusquinos F, Pou J, Boutinguiza M, *et al.*. Main characteristics of calcium phosphate coatings obtained by laser cladding[J]. Applied Surface Science, 2005, 247(1-4): 486-492.
- Yang Y, Serpersu K, He W, *et al.*. Osteoblast interaction with laser clad HA and SiO₂-HA coatings on Ti-6Al-4V[J]. Materials Science and Engineering C, 2011, 31(8): 1643-1652.
- Chen Chuangzhong, Wang Diangang, Xu Ping, *et al.*. Microstructure of laser cladding hydroxyapatite bioceramic gradient coatings[J]. Chinese J Lasers, 2004, 31(8): 1021-1024.
陈传忠, 王佃刚, 徐 萍, 等. 激光熔覆HA生物陶瓷梯度涂层的微观组织结构[J]. 中国激光, 2004, 31(8): 1021-1024.
- Deng Chi, Zhang Yaping, Gao Jiacheng. Study of bioceramic coating by laser cladding[J]. Applied Laser, 2006, 26(1): 21-28.
邓 迟, 张亚平, 高家诚. 激光熔覆生物陶瓷涂层和界面的研究[J]. 应用激光, 2006, 26(1): 21-28.
- Liu Qibin, Zheng Min, Zhu Weidong, *et al.*. Gradient bioceramics composite coating produced by wide-band laser cladding on surface of Ti alloy[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(1): 50-53.
刘其斌, 郑 敏, 朱维东, 等. 钛合金表面宽带激光熔覆梯度生物陶瓷复合涂层[J]. 功能材料, 2005, 36(1): 50-53.
- Zheng M, Fan D, Li X, *et al.*. Microstructure and in vitro bioactivity of laser-clad bioceramic coating on titanium alloy in a simulated body fluid[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 489(1): 211-214.
- Yang Yuling, Dong Danyang. Laser Surface Modification of Material and Its Application[M]. Beijing: Chemical industry Press, 2013.
杨玉玲, 董丹阳. 材料的激光表面改性技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- Bao Q, Chen C, Wang D, *et al.*. Pulsed laser deposition and its current research status in preparing hydroxyapatite thin films[J]. Applied Surface Science, 2005, 252(5): 1538-1544.
- Lü X W, Lin X, Guan T H, *et al.*. Effect of the mass ratio of CaCO₃ to CaHPO₄·2H₂O on *in situ* synthesis of hydroxyapatite coating by laser cladding[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(1): 22-27.
- Zang Q J, He X J, Lin N M, *et al.*. Microstructure and electrochemical behavior of laser clad HA coating on pure titanium TA2 [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2012, 27(3): 568-571.
- Bao Yumei, Gao Haiming, Xu Jingshun, *et al.*. Phase analysis of bioceramic coating by laser cladding[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(10): 1003005.
鲍雨梅, 高海明, 许景顺, 等. 激光熔覆生物陶瓷涂层物相分析[J]. 中国激光, 2014, 41(10) 1003005.
- Yang Xizhen. Research on friction and wear properties of micro-arc oxidation bioceramic coating containing hydroxyapatite on Ti alloy[J]. New Technology & New Process, 2013, (2): 87-90.

- 杨喜臻. 钛合金微弧氧化羟基磷灰石生物活性涂层的摩擦磨损性能研究[J]. 新技术新工艺, 2013, (2): 87-90.
- 16 Zhao Qiuying, He Dingyong, Li Xiaoyan, *et al.*. Bioactivity study of Hydroxyapatite coating fabricated by microplasma spraying[J]. Welding & Joining, 2009, (11): 55-58.
- 赵秋颖, 贺定勇, 李晓延, 等. 微束等离子喷涂羟基磷灰石涂层的体外生物活性研究[J]. 焊接, 2009, (11): 55-58.
- 17 Amir A Z. Relationship between in vitro apatite-forming ability measured using simulated body fluid and in vivo bioactivity of biomaterials[J]. Materials Science and Engineering: C, 2014, 35(1): 134-143.

栏目编辑: 张浩佳