

激光熔覆与等离子喷涂制备FHA涂层及其性能研究

鲍雨梅 高海明 柴国钟 马 龙 徐哲玉

浙江工业大学机械工程学院特种装备制造与先进加工技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310014

摘要 采用激光熔覆与等离子喷涂复合技术制备含氟羟基磷灰石(HA)生物陶瓷涂层,用HA、氟化钙(CaF_2)、钛(Ti)混合粉末在Ti-6Al-4V基体上用激光熔覆制备过渡层,其上以HA、 CaF_2 为原料用等离子喷涂技术制备富含 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}$ 的陶瓷层。通过对涂层样品进行拉伸实验、模拟体液(SBF)浸泡的测试并结合X射线衍射(XRD)、扫描电子显微和能谱(SEM/EDS)分析,研究了F含量对涂层物相组成、结合强度、表面形貌、生物活性的影响。结果表明:激光熔覆与等离子喷涂复合技术制备的涂层可以提高结合强度至20.1 MPa,当 $x=1.5$ 时达到最大值28.4 MPa;随着 x 值的不断增大,涂层的结晶度提高、生物活性增强,但是涂层表面的裂纹数量增多。当 $x=1.0\sim 1.5$ 之间时涂层的综合性能最好。

关键词 材料;激光熔覆;等离子喷涂;复合技术;生物陶瓷;梯度涂层

中图分类号 TB39;TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP42.0806003

Preparation and Characterization of Fluorinated Hydroxyapatite Coating by Laser Cladding and Plasma Spraying

Bao Yumei Gao Haiming Chai Guozhong Ma Long Xu Zheyu

Key Laboratory of Special Equipment Manufacturing and Advanced Machining Technology, College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China

Abstract A composite method combining the laser cladding and plasma spraying is adopted to prepare the fluorinated bio-ceramic composite hydroxyapatite (HA) coating. The mixed powder of HA, calcium fluoride (CaF_2) and titanium (Ti) is laser cladded on the Ti-6Al-4V substrates to produce the transition layer, on which HA· CaF_2 powder is plasma sprayed as $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_x(\text{OH})_{2-x}$ rich ceramic layer. The influence of F content on the phase composition, bonding strength, surface morphology and biological activity of the composite coating is studied by tensile test, simulated body fluid (SBF) immersion test and X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer (SEM/EDS) analysis. It is shown that the bonding strength of the above composite coating increases up to 20.1 MPa and reaches its maximum value of 28.4 MPa when $x=1.5$, the crystallinity and the biological activity of the coating as well as the number of the cracks in the coating surface increases with x , the coating with optimal comprehensive performance is obtained when $x=1.0\sim 1.5$.

Key words materials; laser cladding; plasma spraying; composite technology; bio-ceramics; gradient coating

OCIS codes 160.1435; 080.2203; 140.3390

1 引 言

随着人民的生活逐步迈入小康社会,人均寿命不断的增长,人们更加注重生活品质。但关节炎、运动创伤、老龄化等因素导致的骨伤事故在逐年增加,使得人们对人体假体植入的治疗需求日趋旺盛。骨植入物材料是生物医用材料的重要组成部分,大约占生物材料产品市场的五分之一^[1]。金属基陶瓷涂层制备的骨

收稿日期: 2015-02-04; 收到修改稿日期: 2015-04-14;

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51105339)、中国博士后科学基金(2013M540498)

作者简介: 鲍雨梅(1971—),女,博士,教授,主要从事生物陶瓷涂层断裂、磨损等失效形式方面的研究。

E-mail: baoym@zjut.edu.cn

植入物假体,由于综合了金属良好的机械性能与陶瓷优异的生物相容性得到了快速的发展。等离子喷涂羟基磷灰石(HA)涂层人工假体在骨科和牙科临床上得到了广泛的应用,并取得了良好的效果^[1]。然而,HA涂层与基体的结合强度低以及涂层在生物环境中较高的降解速度会导致涂层从基体上脱落,从而对植入物与脱落粒子周围产生不利的影响,严重威胁着植入物的长期稳定性^[3-4]。等离子喷涂涂层与无涂层的植入物相比并没有表现出显著改善长寿命的性能、更好的机械完整性和可靠性^[5-6]。

为了改善涂层与基体之间的结合强度以及涂层在生物体内的降解速度,许多学者进行了研究探索。Man和Chen等^[7-8]用脉冲激光在钛基上制备HA涂层,并在钛表面采用刻蚀和激光表面氮化预处理,产生的TiN树枝状骨架的网络结构为涂层与基体之间互锁提供了额外的表面积,提高了涂层的结合强度。但是脉冲激光制备涂层时,容易导致粉末的飞溅。此外,由于烧蚀羽流角的分布,所制备的涂层只有一小部分具有结构和厚度的均匀性^[9]。Ma等^[10]研究了用电泳沉积法在钛基体上制备HA涂层,在涂层厚度为400 μm时结合强度最高。Nahler等^[11]用电泳沉积法制备纳米HA涂层,其结合强度高达60 MPa,超过了食品药品监督管理局(FDA)50 MPa的要求。但是电泳沉积法最主要的缺点是孔隙率过大,容易使体液的渗入而导致涂层的脱落^[8]。Ozeki等^[12-13]研究了采用射频磁控辅助溅射系统制备了含钛量不同的涂层,发现含钛量越高,涂层的结合强度越高,超过80 MPa。但溅射制备金属基HA涂层是低结晶度的,低的结晶度提高了涂层在生物体内的溶解速率^[9]。姚爽等^[14]研究了激光生成TiC涂层以提高耐摩擦磨损性能,但是TiC涂层的生物活性不高。王东生等^[15]研究了神经网络与遗传算法来优化激光熔覆工艺参数。鲍雨梅等^[16]研究了激光熔覆制备HA涂层,并进行了熔覆过程的温度场模拟,但是其制备的涂层表面形貌不平整。由于纯的HA涂层在体内的溶解度较高,将影响植入物在宿主组织上的固定^[17]。而在HA中加氟制备FHA涂层,可以降低涂层的溶解度,同时仍然保持其生物相容性^[18]。Zhang等^[19]用溶胶凝胶法在Ti-6Al-4V基体制备了含氟HA涂层[FHA,为Ca₁₀(PO₄)₆(OH)_{2-x}F_x],其结合强度与纯HA涂层相比提高了35%。然而,溶胶凝胶技术也有明显的缺点,如涂层易磨损且难以控制孔隙率^[9],制备出的无裂纹涂层,其厚度最大仅为0.5 μm^[20]。上述的一些方法都从一定程度上改善了涂层的结合强度,但是与等离子喷涂相比又引入了新的缺点。因此,寻找多种制备技术相结合的方法进行优缺点的互补非常重要。

本文主要研究了激光熔覆与等离子喷涂复合技术,运用梯度成分设计在Ti-6Al-4V上制备生物陶瓷涂层,首先用激光熔覆制备过渡层,然后用等离子喷涂在过渡层上制备含氟HA涂层,充分利用两种制备方法的优点,使涂层具有更好的综合性能。同时研究F含量对此技术制备的涂层物相组成、结合强度、表面形貌、生物活性的影响。

2 实验方法

2.1 原料

HA粉末(上海金穗生物科技有限公司),纯度级别为BR,平均粒径为5~20 μm;CaF₂粉末(上海三爱思试剂有限公司),纯度大于等于98.5%;Ti粉(国药集团化学试剂有限公司),纯度大于等于99.0%,粒度为2N(目);Y₂O₃粉末(中国同济微量元素研究所),纯度99.99%。

2.2 涂层的制备

实验室选取的基体材料为Ti-6Al-4V合金,将其用线切割制成20 mm×20 mm×5 mm大小,并用砂纸打磨去掉其表面的氧化层,然后用丙酮清洗后备用。用预置涂层的方式激光熔覆制备过渡层,其预置层由HA粉末与CaF₂粉末根据化学方程式^[21],按摩尔质量1:1混合,并加入质量分数为50%的Ti粉增加涂层与基体之间的热膨胀系数匹配度。同时,加入质量分数为0.6%的Y₂O₃降低涂层的裂纹^[22]。将所需的粉末混合均匀,用聚乙烯醇(PVA)粘结剂固定于基体表面,预置粉末的厚度为0.4 mm,激光熔覆后涂层厚度约为0.2 mm。选用YAG激光器熔覆,参数为矩形光板尺寸12 mm×2 mm,激光功率为1200 W,扫描速度3.8 mm/s,其制备过程如图1所示。

在激光熔覆以后,用上海瑞法喷涂机械有限公司生产的DH1080型等离子喷涂系统进行喷涂,喷涂涂层厚度为0.15 mm,其粉末的配比如表1所示。

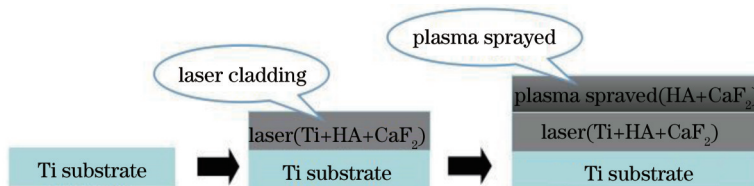


图1 含氟生物陶瓷涂层制备示意图 (图中括号内为原始粉末)

Fig.1 Schematic illustration of the fluorinated bio-ceramic coating preparation (in brackets of the figure is the original powder)

表1 等离子喷涂粉末配比

Table 1 Plasma spraying powder ratio

Sample number	HA:CaF ₂ (Ratio of amount of substance)	Chemical formula of complete reaction
HA0	2:0	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂
FHA0.5	2:0.5	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F _{0.5} (OH) _{1.5}
FHA1.0	2:1	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₁ (OH) ₁
FHA1.5	2:1.5	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F _{1.5} (OH) _{0.5}
FHA2.0	2:2	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂

将各个编号的粉末分别混合均匀,然后用表2的工艺参数进行喷涂,制备含氟HA生物陶瓷涂层,实际制备的涂层厚度约为0.35 mm。

表2 喷涂生物陶瓷涂层工艺参数

Table 2 Fabrication bioceramic coating parameters

Spraying voltage /V	Spraying current /A	Distance /cm	Walking speed / (mm/s)	Main gas flow /PSI	Auxiliary gas flow /PSI	Carrier gas flow /PSI	Power feeding speed /RPM
500	500	12	400	60	30	30	2.0

2.3 组织和性能分析

采用 X' Pert PRO 型 X 射线衍射(XRD)仪对涂层进行物相鉴别。测试时,采用 CuKα特征峰,电压 40 kV,电流 40 mA。将所制备的试样进行线切割成大小为 12 mm × 5 mm × 5 mm。并用环氧树脂和低分子聚酰胺树脂以质量之比 1:1 配比制备成粘结剂,并加入 5%促进剂 DMP-30 以加快固化速度,放入 120 °C 的烘箱中固化 2 h,室温下静置 24 h 后用美特斯工业系统(中国)有限公司制造的微机控制电子万能试验机,型号为 CMT4204 测试涂层与基体之间的结合强度。以 0.1 mm/min 的速度拉伸直至断裂失效,并记录最大的拉伸力。用德国蔡司场发射(Zeiss Sigma)扫描电镜能谱仪(SEM/EDS)对涂层表面微观形貌、组织进行观察,对成分进行分析。

2.4 模拟体液浸泡实验

材料在体内的生物活性可以通过 SBF 浸泡实验并检测材料表面是否有磷灰石的生成来预测^[23]。首先根据 Kokubo 等^[24]提出的方法制备模拟体液(SBF),将 HA0、FHA0.5、FHA1.0、FHA1.5、FHA2.0 钛合金涂层线切割成小块 (20 mm × 20 mm × 5 mm),用无水乙醇超声波清洗后再用去离子水清洗^[24],然后放入到塑料试管中,加入 40 mL 的 SBF 溶液^[25-26]。然后将其放在 37 °C 的恒温箱中浸泡,浸泡时间为 7 天。每天都更换一次 SBF 溶液。浸泡时间到期后,将实验样品从试管中轻轻取出,并用去离子水轻洗。将其放在 37 °C 的烘干箱中烘干。然后用 SEM/EDS、XRD 等方法检测涂层表面是否有磷灰石的生成,以此来预测涂层在体内的生物活性^[23]。

3 结果与讨论

3.1 涂层物相组成

激光熔覆过渡层的 XRD 图谱如图 2 所示。可见,过渡层主要是由 CaTiO₃及少量的 TCP、CaO 和 TiO₂相所组成。这是由于为了能够使涂层与基体实现有良好的冶金结合,选用了较高的功率(1200 W)。而在高功率的条件下,熔融 Ti 与 HA 之间发生化学相互作用,这些反应可以由以下的化学方程式表示^[27]:

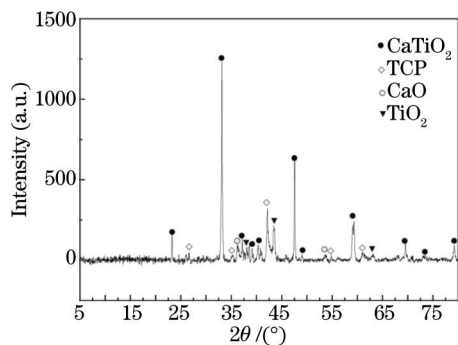
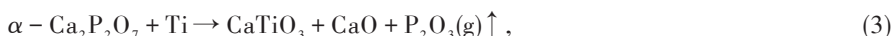
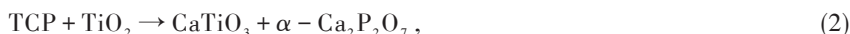


图2 过渡层X射线衍射分析

Fig.2 XRD pattern of transitional coating



根据这些反应方程式可知,在激光熔覆过程中, $CaTiO_3$ 是最容易出现的相。

在激光熔覆层上用等离子喷涂制备陶瓷涂层,由于HA粉末热稳定性差,在高温下容易分解,因此对制备的涂层进行热处理。在800℃的热处理炉中加热4h并随炉冷却至室温,其XRD图谱如图3、图4所示。

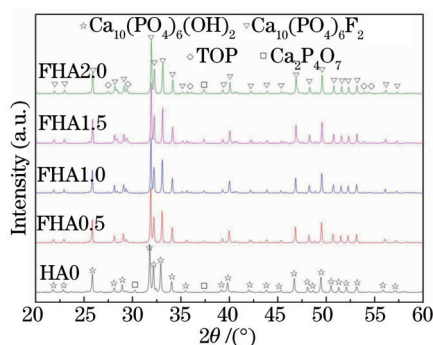


图3 等离子喷涂不同F含量陶瓷涂层的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of plasma sprayed ceramic coatings with different F contents

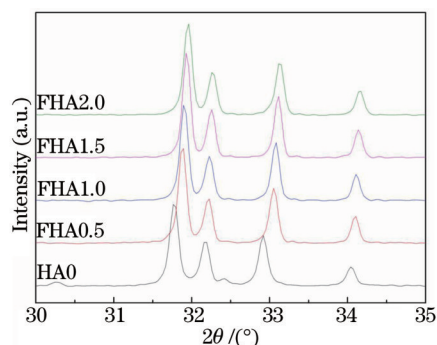


图4 等离子喷涂陶瓷涂层XRD分析局部放大

Fig.4 Local amplification of XRD pattern of plasma sprayed ceramic coating

从图4可知,粉末的最强峰在32°附近,主要为磷灰石相。随着F含量的增加,XRD图谱中特征峰逐渐向右偏移,这说明F含量的增加会使HA晶体结构发生变化,生成了新的物质FHA。随着F含量的增加,特征峰变得更加的尖锐,说明FHA的结晶度提高了,这是因为F取代了HA中OH的位置形成了新的Ca-F键,此键能要大于Ca-OH键键能。

3.2 含F量对涂层结合强度的影响

结合强度的计算公式:最大载荷/样品有效面积。垂直拉伸试样装置如图5所示。

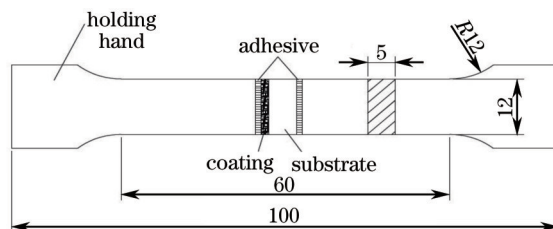


图5 垂直拉伸法示意图(mm)

Fig.5 Vertical tensile sketch (mm)

由于涂层厚度越厚越容易发生内聚破坏以及涂层表面裂纹的多少影响胶水的渗透厚度,因此5组试样

(HA0、FHA0.5、FHA1.0、FHA1.5、FHA2.0)每组测量30个,以涂层的厚度(0.35 ± 0.02 mm)和胶水在涂层中渗透的厚度(0.1 ± 0.02 mm)作为依据严格筛选有效试样,其有效数量如表3所示。

表3 各组试样的有效数量

Table 3 Effective number of samples in each group

	HA0	FHA0.5	FHA1.0	FHA1.5	FHA2.0
Effective number	28	24	25	21	18

在此条件下将测量的数值取平均值,最后测试所得的结果如图6所示。

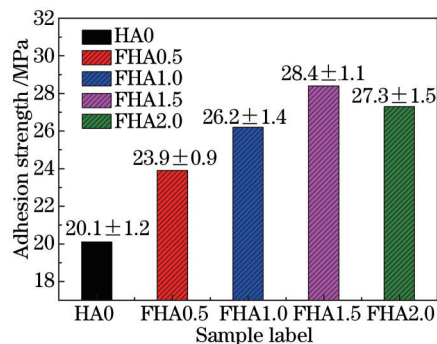


图6 各组试样拉伸实验结果

Fig.6 Pull-off test results of samples in each group

其典型的断裂形貌在光学显微镜下如图7(a)、(c)所示,断裂面的SEM图像如图7(b)、(d)所示。

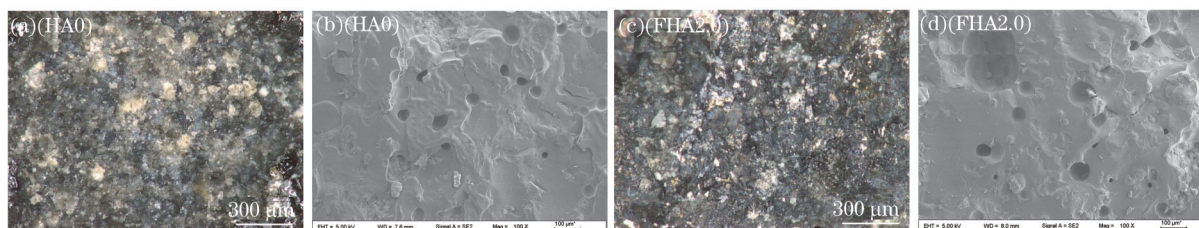


图7 拉伸试样断裂面光学图片与SEM图片

Fig.7 Optical images and SEM images taken from the fracture surfaces of the pull-off test specimens

如图6所示,(a)、(c)为光学显微图像,(b)、(d)为SEM图像。所制备涂层的结合强度都大于HA涂层植入物结合强度的标准要求大于等于15 MPa(ISO 13779-2)。涂层与基体之间的结合强度由两者之间的机械联锁和化学粘合决定的^[9]。在等离子喷涂之前,用激光熔覆了过渡层,使等离子喷涂的陶瓷层与基体之间不仅有了成分上的过渡,而且还大大增加了涂层与基体之间的机械联锁效应,从而使得涂层的结合强度增加。随着F含量的增加,结合强度也逐渐增大,这是因为涂层中FHA成分增多,FHA中的Ca-F键能更强,涂层具有更强的化学粘合作用。

涂层与基体之间的拉伸失效主要有3种形式^[28]:1)涂层与基体之间的结合失效或者涂层与涂层之间的结合失效(梯度涂层);2)在涂层内部发生内聚破坏;3)发生于涂层与环氧树脂之间的粘合失效。图7表明在涂层内部发生内聚破坏,这是由于激光熔覆过程温度高,过渡层TiO₂+TCP+CaTiO₃区域与基体实现了良好的冶金结合,其结合强度较大,在表面粗糙度较大的过渡层上面用等离子喷涂制备陶瓷层,这有利于涂层与基体的机械联锁,增加其结合强度。因此制备的涂层结合强度高,所以破坏都发生在涂层的内部。

含氟HA陶瓷涂层属于脆性材料,在拉伸力作用下的破坏属于脆性破坏。如图7(b)、(d)所示,HA0涂层与FHA2.0的脆性破坏以沿晶破坏为主,大部分面积在外界拉力的作用下在未引发晶粒内部晶格位错滑动的情况下,其晶界之间的原子键已经断裂,遂发生沿晶破坏。在沿晶破坏存在的同时,也存在穿晶破坏。由图7可知HA0与FHA2.0也同样发生了穿晶破坏,HA0解理破坏的面积要大于FHA2.0中的解理破坏面积。这是由于在外力的作用下,晶格位错滑动还未开始就先导致了晶格原子沿着结晶面断裂了,形成了特点明显的解理形貌,说明FHA2.0晶粒内部的晶格键较强,晶粒具有更高的稳定性。FHA2.0既发生了沿晶破坏(主要)又发生了穿晶破坏(非主要)的原因是由于F元素局部分布不均匀导致。

3.3 含F量对涂层形貌的影响

如图8所示为HA0-FHA2.0未经热处理涂层的SEM图像。

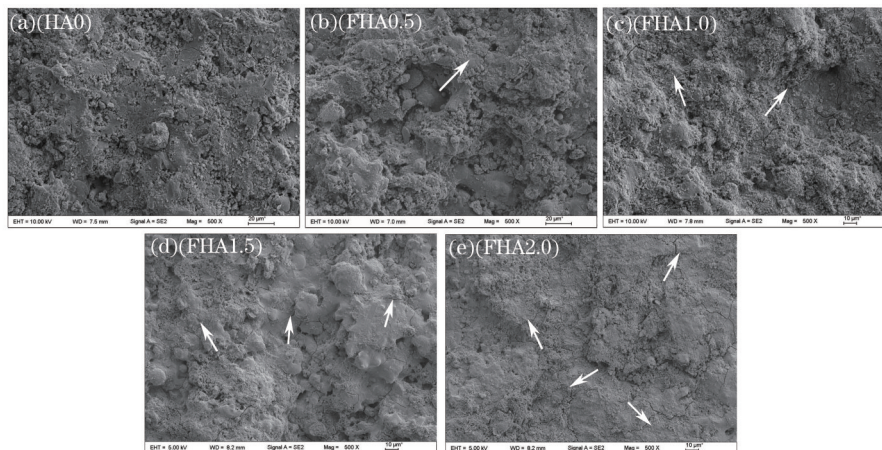


图8 不同F含量的涂层SEM图

Fig.8 SEM images of coatings of different F content

比较这5幅图可知,含氟羟基磷灰石涂层的孔隙、裂纹明显要多于HA涂层,并且随着F含量的增加,涂层表面的裂纹数量明显增多。分析原因是由于F的加入取代了部分的OH,生成的Ca—F键能要大于Ca—OH键能,晶体结构变小,在等离子喷涂的高温条件下制备然后冷却至室温,FHA陶瓷涂层的晶体结构收缩而导致晶粒之间产生了微裂纹。通过软件Jade 6.5对XRD数据进行Rietveld精修,得到其晶格常数从HA0: $a=b=0.943109\text{ nm}$, $c=0.688204\text{ nm}$ 变化到FHA2.0: $a=b=0.9332109\text{ nm}$, $c=0.687903\text{ nm}$ (晶轴夹角 $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$),晶格常数变小。在等离子喷涂时,HA粉末容易在高温下分解,这些微裂纹的产生一方面有利于气体的排出,使涂层内部减少孔洞而变得致密,另一方面有利于细胞的吸附以及磷灰石的生长,提高陶瓷涂层的生物活性。如图8所示,F含量的增加有利于涂层性能的提高,但是含量过高图8(d)、(e)容易导致涂层裂纹过多,从而影响涂层在人体中的稳定性。

3.4 涂层的生物活性

等离子喷涂温度较高,会导致HA的分解,而适当的热处理可以大大增加涂层中HA的结晶度^[29]。因此将涂层在800℃的热处理炉中加热4h并随炉冷却至室温,然后对比热处理涂层与未处理涂层在SBF溶液中的生物活性。

图9表示的是不同含氟量的HA涂层在SBF溶液浸泡7天之后的SEM图,图(a)、(c)、(e)、(g)、(i)为未热处理涂层,图(b)、(d)、(f)、(h)、(j)为热处理涂层。原涂层的表面随着F含量的升高分布着许多裂纹与孔隙,经过7天的浸泡以后,一些孔隙被新形成的沉淀物所填充,微裂纹被覆盖,涂层表面得到了填充修复。在图(a)、(c)、(e)、(g)、(i)未热处理涂层的表面,在低倍率显微照片上显示沉淀物在涂层表面分布均匀,在高倍率显微照片上发现沉淀物随着晶核的方向生长。根据二维的成核理论^[30],在涂层表面新相晶核形成后,溶液中的离子会在晶核表面沉积,新相将不断的产生,从而使新相晶体不断生长。在FHA涂层的表面以钙磷作为成核剂,形成的晶核呈现花瓣状,含氟量越高其晶核就越长。晶核的生长方向主要是覆盖于涂层表面,随着晶核的不断长大,需要吸附更多的离子,所以生长方向略微垂直涂层表面。在图(b)、(d)、(f)、(h)、(j)热处理涂层的表面形成的晶核数目要远大于未热处理的涂层,其主要原因是热处理过后,涂层的成分较为均一,表面各处晶核的形成机会也均等,所以在热处理后的涂层表面晶核数量远大于未热处理过的涂层。同时由于晶核数量多,而SBF溶液中离子的数量有限,因此晶体大小要小于未热处理涂层表面的晶体大小。由于晶核数目繁多,在涂层表面会存在竞争吸附,为了吸附更多的离子,晶核的生长方向就会远离涂层的表面,使生成的晶核垂直于涂层。这种现象在F含量高的涂层表面更加的明显,说明F含量的提高更加有利于涂层表面晶核的生长。对图9(g)中P1点、图9(h)中P2点进行EDS分析,结果如图10所示,具体元素含量参数如表3、表4所示(表中unn.c, norm.c和error单位为质量分数,atom.c单位为原子数分数)。涂层上长出的晶核主要化学元素为O、P、Ca等元素,这些物质为类骨磷灰石。在SBF溶液中浸泡表面能长出磷灰石物质的具有良好的生物活性^[23]。所

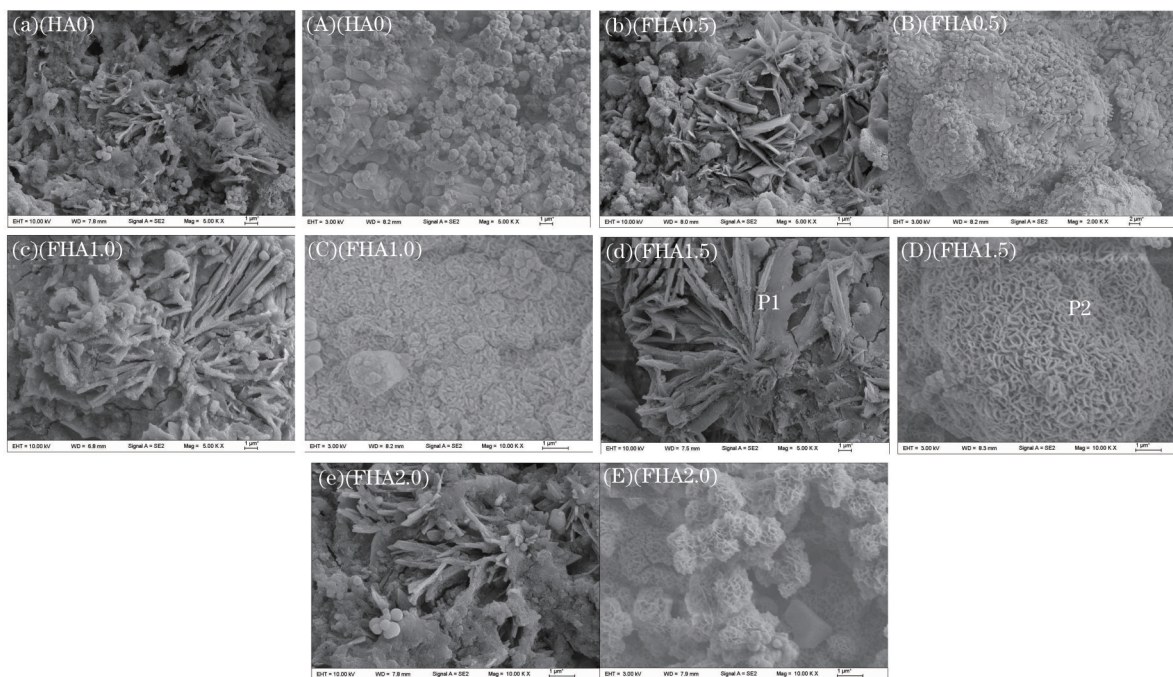


图9 不同F含量涂层在SBF溶液浸泡7天后的SEM图像

Fig.9 SEM morphologies of the coatings with different F contents soaked in SBF for 7 days

以在 HA 涂层中随着 F 含量的加入有利于提高其生物活性。D(FHA1.5)P2 点中含有少量的 F 元素,由于原始 SBF 溶液中不含有 F 元素,因此 F 元素的来源是涂层的溶解产生的,说明过多的裂纹导致了涂层在 SBF 中溶解速度的增加,会缩短涂层在体内的寿命,考虑到涂层的稳定性、生物活性以及结合强度, $x=1.0\sim 1.5$ 之间综合性能最佳。

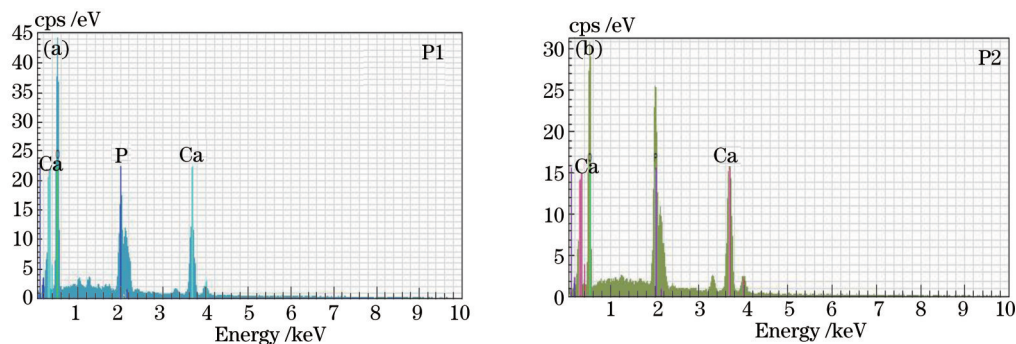


图10 图9 (g) 中 P1 点 (a)、图9 (h) 中 P2 点 (b) 的EDS图谱

Fig.10 EDS results of point P1 (a) in Fig.9 (g) and point P2 (b) in Fig.9 (h)

表3 P1点的EDS结果

Table3 EDS results of point P1

El	AN	Series	Unn. C /%	Norm. C /%	Atom. C /%	Error /%
O	8	K-series	31.75	54.72	73.82	4.3
P	15	K-series	6.55	11.30	7.87	0.3
Ca	20	K-series	19.72	33.99	18.31	0.7

表4 P2点的EDS结果

Table4 EDS results of point P2

El	AN	Series	Unn. C /%	Norm. C /%	Atom. C /%	Error /%
O	8	K-series	43.61	54.95	73.11	5.8
F	9	K-series	1.53	1.93	2.16	0.4
P	15	K-series	9.33	11.75	8.08	0.4

Ca	20	K-series	24.89	31.36	16.66	0.9
----	----	----------	-------	-------	-------	-----

4 结 论

1) 等离子喷涂制备 HA 陶瓷涂层,随着 F 元素的加入有利于提高涂层的结晶度。

2) 等离子喷涂与激光熔覆相结合的方式制备含氟 HA 涂层增加了涂层与基体之间的机械连锁效应,可以提高涂层与基体的结合强度,并且 F 元素的加入提高了涂层内部的化学键能,使得涂层结合强度从 20.1 MPa 提高到 28.4 MPa。

3) 在等离子喷涂制备 HA 涂层,粉末先加热后遇冷而收缩导致涂层易产生裂纹,而 F 元素的加入使得这一现象更加明显,这有利于细胞的黏附从而提高涂层的生物活性,但同时过多的裂纹容易导致使用寿命的缩短。

4) F 元素的加入可以大大提高涂层的生物活性,当 $x=2.0$ 时其生物活性最好,综合考虑涂层结合强度、长期稳定性以及生物活性,当 $x=1.0\sim 1.5$ 之间时涂层性能最佳。同时热处理过的涂层在 SBF 溶液中晶核数量远多于未热处理过的涂层,并且晶核主要长向垂直于涂层表面,而未热处理过的涂层上晶核覆盖于涂层表面,长向与涂层表面平行。

参 考 文 献

- Zheng Xuebin, Xie Youtao. Progress on biomedical ceramic coating 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.
- Xue Weichang, Zheng Xuebin, Liu Xuanyong, *et al.*. Crystallinity of hydroxyapatite coating on its impact in vivo degradation and osteogenic properties[C]. Seventh International Thermal Spray Seminar Papers, 2004: 39-42.
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论文, 2004: 39-42.
- Gineste L, Gineste M, Ranz X, *et al.*. Degradation of hydroxylapatite, fluorapatite, and fluorhydroxyapatite coatings of dental implants in dogs[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1999, 48(3): 224-234.
- Wang S A, William R L, Jack E L. Interfacial shear strength and histology of plasma sprayed and sintered hydroxyapatite implants in vivo[J]. Biomaterials, 1996, 17(20): 1965-1970.
- Khor K, Gu Y, Quek C, *et al.*. Plasma spraying of functionally graded hydroxyapatite/Ti-6Al-4V coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168(2-3): 195-201.
- Morales J G, Clemente R R, Armas B, *et al.*. Controlled nucleation and growth of thin hydroxyapatite layers on titanium implants by using induction heating technique[J]. Langmuir, 2004, 20(13): 5174-5178.
- Man H, Zhao N, Cui Z. Surface morphology of a laser surface nitrided and etched Ti-6Al-4V alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 192(2-3): 341-346.
- Chen M, Yang X, Liu Y, *et al.*. Study on the formation of an apatite layer on NiTi shape memory alloy using a chemical treatment method[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 173(2-3): 229-234.
- Mohseni E, Zalnezhad E, Bushroa A R. Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014, 48: 238-257.
- Ma J, Liang C, Kong L, *et al.*. Colloidal characterization and electrophoretic deposition of hydroxyapatite on titanium substrate[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2003, 14(9): 797-801.
- Nahler G, Mollet A. Dictionary of Pharmaceutical Medicine[M]. New York; Springer Press, 2009.
- Ozeki K, Yuhta T, Aoki H, *et al.*. Crystal chemistry of hydroxyapatite deposited on titanium by sputtering technique[J]. Bio-Medical Materials and Engineering, 2000, 10(3-4): 221-217.
- Ozeki K, Yuhta T, Fukui Y, *et al.*. Phase composition of sputtered films from a hydroxyapatite target[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 160(1): 54-61.
- Yao Shuang, Liu Hongxi, Zhang Xiaowei, *et al.*. Microstructure and wear property of TiC particle reinforced composite coatings on H13 steel surface by laser *in-situ* synthesis[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(10): 1003004.
姚爽, 刘洪喜, 张晓伟, 等. H13 钢表面激光原位自生 TiC 颗粒增强复合涂层的微观结构和摩擦磨损性能[J]. 中国激光, 2014, 41(10): 1003004.

- 15 Wang Dongsheng, Yang Youwen, Tian Zongjun, *et al.*. Process optimization of thick nanostructured ceramic coating by laser multi-layer cladding based on neural network and genetic algorithm[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(9): 0903001.
王东生, 杨友文, 田宗军, 等. 基于神经网络和遗传算法的激光多层熔覆厚纳米陶瓷涂层工艺优化[J]. 中国激光, 2013, 40(9): 0903001.
- 16 Bao Yumei, Gao Haiming, Zhang Dongming, *et al.*. Laser cladding bio-ceramic coating process parameters selection based on simulation of temperature field[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(11): 111601.
鲍雨梅, 高海明, 张冬明, 等. 基于温度场模拟的激光熔覆生物陶瓷涂层工艺参数选择[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(11): 111601.
- 17 Overgaard S, Lind M, Josephsen K, *et al.*. Resorption of hydroxyapatite and fluorapatite ceramic coatings on weight bearing implants: a quantitative and morphological study in dogs[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1998, 39(1): 141-152.
- 18 Barinov S, Tumanov S, Fadeeva I, *et al.*. Environment effect on the strength of hydroxy- and fluorohydroxyapatite ceramics[J]. Inorganic Materials 2003, 39(8): 877-880.
- 19 Zhang S, Zeng X T, Weng Y S, *et al.*. Adhesion strength of sol-gel derived fluoridated hydroxyapatite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(22-23): 6350-6354.
- 20 Olding T, Sayer M, Barrow D. Ceramic sol-gel composite coatings for electrical insulation[J]. Thin Solid Films, 2001, 398: 581-586.
- 21 Hu Shuhui. Study on Microstructure and Properties of Bioceramic Coating by Laser Cladding on the Surface of Titanium Alloy[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.
胡淑慧. 钛合金表面激光熔覆生物陶瓷涂层组织及性能的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- 22 Zhang Yaping, Gao Jiacheng, Wen Jing. Effect of Y_2O_3 on bioceramic coating by laser cladding[J]. Metal Heat Treatment, 1999, 24(10): 9-11.
张亚平, 高家诚, 文 静. Y_2O_3 对激光涂覆生物陶瓷涂层的影响[J]. 金属热处理, 1999, 24(10): 9-11.
- 23 Tadashi K, Hiroaki T. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity[J]. Biomaterials, 2006, 27(15): 2907-2915.
- 23 Yi Deliang, Wu Chengtie, Ma Xubing, *et al.*. A comparative study of vacuum and air plasma sprayed bioactive akermanite coating [J]. Journal of Inorganic Materials, 2014, 29(2): 172-178.
易德亮, 吴成铁, 马旭兵, 等. 真空和大气等离子喷涂镁黄长石生物活性涂层的对比研究[J]. 无机材料学报, 2014, 29(2): 172-178.
- 25 Liu X Y, Tao S Y, Ding C X. Bioactivity of plasma sprayed dicalcium silicate coatings[J]. Biomaterials, 2002, 23(3): 963 - 968.
- 26 Liu X, Ding C, Wang Z. Apatite formed on the surface of plasma sprayed wollastonite coating immersed in simulated body fluid[J]. Biomaterials, 2001, 22(14): 2007 - 2012.
- 27 Lusquinos F, Pou J, Arias J L, *et al.*. Production of calcium phosphate coatings on Ti6Al4V obtained by Nd:yttrium-aluminium-garnet laser cladding[J]. J Appl Phys, 2001, 90(8): 4231-4236.
- 28 Zhang S, Wang Y S, Zeng X T, *et al.*. Evaluation of adhesion strength and toughness of fluoridated hydroxyapatite coatings[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(16): 5162-5167.
- 29 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.
- 30 Zhou Hongming, Zeng Lin, Yi Danqing, *et al.*. Research on the preparation and bioactivity of FHA coating[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2010, 24(6): 643-648.
周宏明, 曾 麟, 易丹青, 等. FHA涂层的制备及生物活性[J]. 材料研究学报, 2010, 24(6): 643-648.

栏目编辑: 张浩佳