

医用不锈钢激光合金化铜钴合金的组织及其 生物学性能

孙桂芳*, 陶丰, 姜波, 姬文宣, 牛牧遥, 沈旭婷

东南大学机械工程学院, 江苏 南京 211189

摘要 在医用不锈钢中加入适量的过饱和铜离子后形成的含铜不锈钢, 具有较好的生物功能。用激光合金化方法代替传统的热处理合金化方法, 在不锈钢的表面形成铜钴合金层, 探索一种以上的合金元素同时存在于合金层中的可能性。采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪分析了合金层显微组织的结构特征。通过大肠杆菌实验验证了合金层的杀菌功能, 通过盐水腐蚀实验分析了合金层的抗腐蚀能力。结果表明: 当激光功率为 600 W、扫描速度为 400 mm/s、预置厚度为 500 μm 、搭接率为 35% 时, 用铜钴质量百分比为 1:1 的混合粉末制成的合金具有稳定的表面金相组织, 其杀菌能力以及耐腐蚀性能较好, 且合金层的硬度较基体高约 20%。激光合金化方法可以代替传统合金化方法进行生物功能化医用金属的制备。

关键词 激光技术; 医用金属材料; 铜元素; 钴元素; 抗菌性; 耐腐蚀性

中图分类号 TN249; TG156.99

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.1202008

Microstructure and Biomedical Properties of Laser Alloyed Cu-Co Alloys on Medical Stainless Steel

Sun Guifang*, Tao Feng, Jiang Bo, Ji Wenxuan, Niu Muyao, Shen Xuting

School of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 211189, China

Abstract The copper-containing stainless steels formed by adding a suitable amount of supersaturated copper ions in medical stainless steels have a nice biological function. The laser alloying method instead of the traditional heat treatment alloying method is adopted to form a Cu-Co alloyed layer on the stainless steel surface in order to explore the possibility of more than one alloying element simultaneously existing in the alloyed layer. Scanning electron microscopy and X-ray diffractometer are used to analyze the structural characteristics of the microstructures of the alloyed layer. The antibacterial function of this alloyed layer is verified via the *E. coli* experiment and the brine corrosion test is used to analyze the corrosion resistance property of this alloyed layer. The results show that the fabricated alloy has a stable surface metallography and good antibacterial ability and corrosion resistance when the laser power is 600 W, the scanning speed is 400 mm/s, the preset thickness is 500 μm , the overlap ratio is 35%, and the mass ratio of Cu to Co in the mixed powder is 1:1. In addition, the hardness of the alloyed layer is higher by 20% than that of the base. It is proved that the laser alloying method is able to replace the traditional alloying method for the preparation of bio-functionalized medical metals.

Key words laser technique; medical metal materials; copper element; cobalt element; antibacterial; corrosion resistance

OCIS codes 140.3390; 160.3380; 140.3380

1 引言

激光合金化方法早在 20 世纪就已经被引入我

国, 在数十年的发展过程中发挥了巨大的作用。例如, 由于陶瓷具有高硬度, 陶瓷-不锈钢合金成为目前市面上常见的一种人工膝盖材料^[1], 可见激光合

收稿日期: 2018-06-06; **修回日期:** 2018-07-04; **录用日期:** 2018-08-23

基金项目: 装备预研教育部联合基金(6141A02033103)、江苏省“六大人才高峰”高层次人才项目(2016-HKHT-001)、军委科技委前沿科技创新项目(1716313ZT01001801)

* **E-mail:** gfsun@seu.edu.cn

合金化技术在医学领域具有巨大的应用前景。

任玲等^[2-3]提出含铜不锈钢具有优异的杀菌防排异性能,在生物功能方面优于目前医疗用的各类合金,若能将其广泛投入使用,则能够避免大部分伤口感染。激光合金化金属的表面耐腐蚀性能都远超过基体金属^[4-9],可满足金属材料长时间植入人体的需要。基于激光合金化技术,在激光辐照的作用下,表面预置的金属粉末和基体表面迅速熔化形成熔池,冷却凝固后形成合金元素分布均匀的合金层,从而可优化原基体金属的力学及化学性能^[10-11]。含铜不锈钢具有杀菌作用^[12-15],可促进成骨细胞和血管外表皮肌细胞的生长^[16-17],并且具有抗肿瘤^[18]和抑制血管内表皮细胞生长的生物功能^[19-21];而钴可抑制成骨细胞的生长^[22],因而可以通过混合铜和钴以防止铜离子刺激骨细胞生长造成的不良影响,通过观察铜和钴在不同比例、不同预置厚度情况下与基体的结合情况,可得到两种金属在进行激光合金化时的互相影响关系。

本文针对 316L 不锈钢的表面进行了激光合金化处理实验,通过表面硬度、合金层物相、杀菌性能、耐腐蚀性能以及析出金属离子量等,探讨了激光合金化处理对 316L 不锈钢表面的力学性能以及生物性能的影响。

2 实验设备及材料

实验使用德国 Turmpf 公司出产的 TruDiode 3006 型激光器,采用预置粉末法,激光合金化粉末由铜和钴混合组成。分别将预置层厚度、激光功率和扫描速度记为因素 A、B、C,考察不同的预置层厚度(1.0,0.5,0.4 mm)、激光功率(600 W 和 800 W)和扫描速度(400,500,600 mm/s)对合金层性能的影响。将合金层空冷至室温,沿激光扫描方向的垂直方向切取试样,腐蚀剂使用三氯化铁溶液。采用 HV-1000 显微硬度计沿合金层表面方向测量合金层的显微硬度。采用美国 FEI3D 型场发射环境扫

描电子显微镜(SEM)进行合金化表面显微组织的观察和成分分析。采用德国 Bruker 公司出产的 D8-Discover 型 X 射线衍射仪(XRD)分析检测合金层的物相组成。将经消毒的金属样品浸入培养 24 h 的大肠杆菌菌液中,在金属表面培养大肠杆菌,观察金属的杀菌性能,再将金属样品置于质量浓度为 2.5% 的戊二醛溶液中浸泡 1.5 h,取出金属样品,分别使用质量浓度为 30%、50%、70%、90% 和 100% 的乙醇对其进行脱水 15 min,将其干燥一晚后,使用 SEM 观察其表面。最后将样品在生理盐水中浸泡 28 d,通过 SEM 观察样品表面组织变化,并将浸泡样品的溶液浓度浓缩 50 倍,在 10 mL 左右样液中加入 0.5 mL 浓度为 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液,观察沉淀现象,以确定析出的重金属量不足以对人体造成危害。

3 实验结果及讨论

3.1 微观组织及成分

对预置了合金粉末的 316L 不锈钢表面进行激光合金化处理,得到的典型表面如图 1 所示,可见预置金属受热均匀,之后对金属熔池进行硬度测试,取 3 组成分中表面硬度最大的 3 个样品。选择的样品工艺参数如表 1 所示,下文将用样品 1、样品 2 和样品 3 指代纯铜、铜钴质量百分比为 1:1 和铜钴质量百分比为 2:1 的样品。

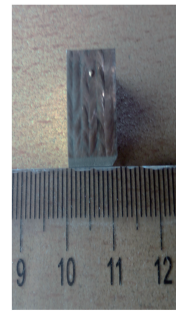


图 1 激光合金化处理后的合金表面

Fig. 1 Alloy surface after laser alloying treatment

表 1 样品工艺参数

Table 1 Process parameters for samples

Sample No.	Mass ratio of Cu to Co	Preset thickness / μm	Spot diameter /mm	Lap rate /%	Scanning speed /($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	Laser power /W
1	1:0	1000	2.4	35	6	600
2	1:1	500	2.4	35	4	600
3	2:1	400	2.4	35	5	600

实验中,通过改变激光的功率以及扫描速度,试图寻找激光参数的变化与熔池内平均硬度间的联系,

对 3 种不同预置厚度样品分别进行 6 组实验后未发现二者之间的明显联系,故认为具有不同预置厚度以

及材料成分的金属表面存在不同的最佳激光参数,在实际生产前需进行实验以寻找最佳工艺参数。

图 2(a1)为激光功率为 600 W、扫描速度为 600 mm/s时样品 1 的金相,其预置厚度为 1 mm,搭接率为 35%^[23],通过 SEM 观察发现图中颜色较深部分的晶体结构与颜色较浅部分的晶体结构相同,出现这种现象的原因可能是预置层过厚、粘性过大^[24]导致合金溶液成分明显不均匀,分析 SEM 线扫描结果后发现熔池中存在个别区域的铜含量较其他区域的更高。图 2(a2)为通过 SEM 观察得到样品 1 的金相,由图可以看到明显的颗粒状结构,由 XRD 分析可知颗粒成分为铜铁合金。图 2(b1)为

激光功率为 600 W、扫描速度为 400 mm/s 时样品 2 的金相,其预置厚度为 500 μm ,搭接率为 35%。图 2(b2)为通过 SEM 观察所得样品 2 的金相,可以看到呈方向性生长的晶胞,但其生长方向不单一,晶胞大小相对均匀且晶粒较小,因此该晶胞应具有较好的力学性能。图 2(c1)为激光功率为 600 W、扫描速度为 500 mm/s 时样品 3 的金相,其预置厚度为 400 μm ,搭接率为 35%。图 2(c2)为通过 SEM 观察所得样品 3 的金相,可以看出样品 3 的金属结构呈长条状,其晶胞生长方向较样品 2 更为明显,较易出现各向异性,因此样品 3 在受到来自沿熔池深浅方向的较大力时可能会出现应力集中现象。

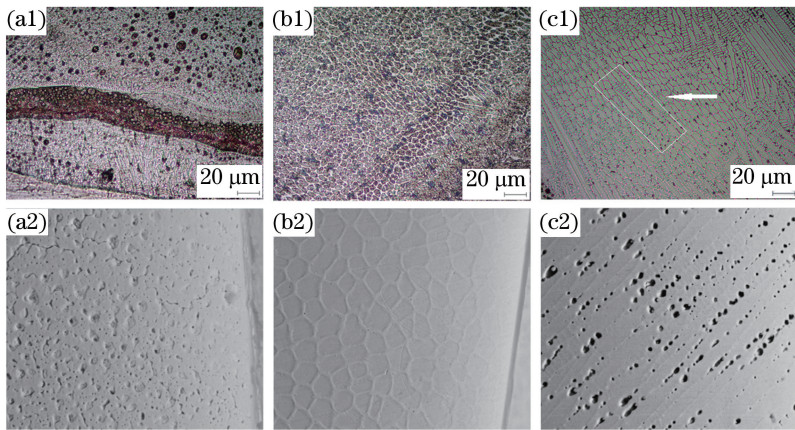


图 2 三种比例合金的 SEM 形貌。(a1)样品 1 的低倍形貌;(a2)样品 1 的高倍形貌;
(b1)样品 2 的低倍形貌;(b2)样品 2 的高倍形貌;(c1)样品 3 的低倍形貌;(c2)样品 3 的高倍形貌

Fig. 2 SEM morphologies of alloys with three ratios. (a1) Morphology of sample 1 at low magnification; (a2) morphology of sample 1 at high magnification; (b1) morphology of sample 2 at low magnification; (b2) morphology of sample 2 at high magnification; (c1) morphology of sample 3 at low magnification; (c2) morphology of sample 3 at high magnification

图 3 为三种比例合金的 SEM 成分扫描图样,由于样品 1 的预置层较厚,且熔池中出现较多未溶解的铜单质,由 SEM 成分扫描图样可以看出铜的分布不均匀。由样品 3 的扫描图样可以看出,铜和

钴的含量随熔池深度的增加明显降低,可知样品 3 合金粉末的流动性较差,上下层的金属成分差异过大时可能会导致大量位错,又由于熔池中晶胞生产方向较为一致,当位错数量累积到一定程度时熔池中可能会出现裂痕,可见合金粉末的流动性对于激光合金化的材料选择也是一个重要的因素^[24]。由样品 2 的扫描图样可以看出,铜和钴分布均匀,这可能是由于预置层较薄,且混合粉末流动性较好^[24],故重金属元素在熔池中分布均匀。

SEM 成分扫描准确数据如表 2 所示,由样品 1 的数据可以看出,316L 不锈钢中本身含有约 5% 的钴元素,因此应将样品 2、3 的数据中钴的含量减去 5% 后再比较铜和钴的百分比,通过比较发现合金元素溶解情况与预期基本相同,两种元素并不会影响彼此的溶解度,且合金元素在常温下放置约 2 个月

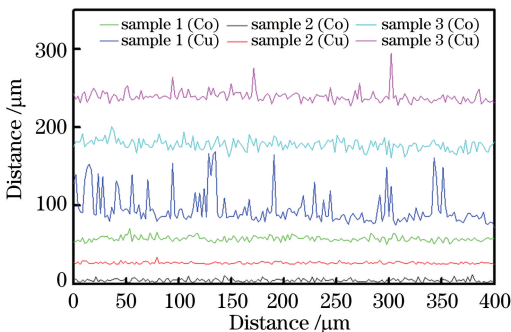


图 3 三种比例合金的 SEM 成分扫描图样

Fig. 3 SEM scan patterns of alloys with three ratios

后其成分不会变化,由此可知,当仅有一种金属和两种金属同时存在时,激光合金化都可在金属表面形成成分稳定的合金层。

将图 2(b1)和图 2(c1)与文献[6]中的熔池形貌进行比较,发现图 2(b1)和图 2(c1)中均未出现明显

的上下层组织不均匀,这可能是由于合金粉末预置厚度较薄,且合金流动性较好,因此熔池均匀。在医用金属中,熔池均匀可以确保金属表面不会因长时间析出金属离子而出现表面缺陷,这对于医用金属长时间植入人体有较大帮助。

表 2 SEM 成分扫描得到各个成分的准确占比

Table 2 Accurate proportion of each component by SEM component scan

Sample No.	Proportion of C / %	Proportion of Mn / %	Proportion of Fe / %	Proportion of Co / %	Proportion of Cu / %
1	2.01	6.22	68.68	5.29	17.79
2	3.93	7.76	76.76	8.23	3.33
3	4.67	5.47	71.05	10.40	8.41

3.2 物相分析

XRD 是对材料进行 X 射线衍射,通过分析其衍射图谱获得材料内部原子或分子的结构或形态等信息。不同的分子结构对应的衍射图谱不同,因而可以利用衍射图谱分析得出铜铁固溶体的存在形式。根据材料科学基础知识,钴在铁中的溶解度远大于铜在铁中的溶解度,且钴铁固溶体点阵与铁的结构几乎相同^[25]。铜的原子半径为 145 pm,铁的原子半径为 124 pm,虽然满足两种材料形成稳定固溶体时,大多数情况下两种材料的半径差不超过双方半径的 15% 这一规律,但是考虑到铜与不锈钢具有相同的晶体结构,故铜与钴一样,多数情况下只能与铁形成置换固溶体^[25]。因铜能够与铁形成的固溶体量可忽略不计,因此通过观察铜铁化合物的存在形式可判断高溶解度的金属是否会影响低溶解度金属的存在形式。

图 4 中的三条曲线分别为样品 1, 2, 3 的合金 XRD 图样,图中 θ 为样品随样品台转动的角度。通过软件分析并参考铜、铁、钴的标准 XRD 图像可进行峰值成分分析。参考表 3 中的数据不难发现,样品 2 和样品 3 的波形峰值出现的角度和峰值大小接近,样品 2 中添加的钴元素含量与铜元素相同,而形成的含钴化合物相对含量明显小于含铜化合物,由

此可推测大多数钴通过置换铁元素形成了结构与不锈钢原结构极其类似的固溶体,该结论也可用解释样品 1 中含有钴元素却没有形成含钴化合物这一现象。由表 2 中样品 2 和样品 3 的钴元素含量可知,样品 3 中的含钴化合物相对含量应略大于样品 2,这与表 3 中的数据相符。由此可见,当使用激光合金化方法对金属表面进行处理时,一种以上金属能够稳定存在于合金层中,且在与基体结合形成固溶体或金属化合物方面,溶解度大的金属不会影响溶解度小的金属。当希望利用多种金属离子的生物性质时,激光合金化方法是可靠的,但是若对合金层中合金的结合形式有所要求,则需要事先得到合金元素间的固溶度。

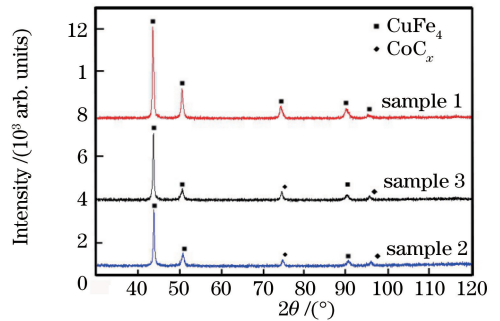


图 4 三种金属的 XRD 图样以及各自峰值对应的金属成分
Fig. 4 XRD patterns of three kinds of metals and metal composition corresponding to each peak

表 3 XRD 各样品峰值以及所在角度

Table 3 Peak value and corresponding angle of each sample by XRD

Sample No.	Peak 1		Peak 2		Peak 3		Peak 4		Peak 5	
	Angle / (°)	Value	Angle / (°)	Value	Angle / (°)	Value	Angle / (°)	Value	Angle / (°)	Value
1	43.3	4048.3	50.4	1266.1	74.1	530.6	89.7	359.8	95.0	116.8
2	43.6	2587.6	50.6	511.2	74.6	289.6	90.4	188.1	95.9	125.9
3	43.5	2952.4	50.5	443.1	74.3	363.5	90.1	206.8	95.5	139.5

3.3 表面硬度测试

样品合金层中分别选取 10 个熔池表面进行维

氏硬度测量,结果如图 5 所示,可见由于样品 1 熔池内成分分布不均匀,熔池内硬度波动较大,而样品 2

与样品3的熔池内成分分布均匀,熔池内硬度分布较样品1更加稳定。在具有相近成分分布的情况下,由图5可见,样品3的硬度分布较样品2更加稳定。由表1可知,样品2的预置厚度略大于样品3,由此可判断预置厚度对于合金层硬度稳定性具有一定影响,本实验中该影响表现为预置厚度越小,合金层硬度分布越稳定。已知316L不锈钢的维氏硬度小于200 HV,由图5可知三个样品合金层中任意点硬度均大于220 HV,由此可知激光合金化处理后的样品表面力学性能优于基体表面性能。

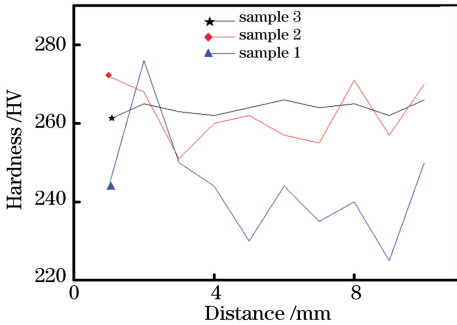


图5 三个样品合金层中的硬度分布曲线

Fig. 5 Hardness distribution curves in alloyed layers of three samples

3.4 大肠杆菌实验

研究表明铜离子能有效抑制微生物的呼吸代谢

途径,可以破坏细菌细胞壁的完整性,并使细菌细胞内的钾离子被释放出来,从而有效杀死大肠杆菌。本实验在使用SEM对金属表面附着的失活的大肠杆菌进行观察时,在样品2和样品3的表面上未观察到明显大肠杆菌群落[图6(a)],只在样品1的某一熔池内观察到了一些形态崩坏较严重的大肠杆菌[图6(b)],观察到的大肠杆菌不具有两端钝圆的短小杆菌形态,多数表现为中间凹陷的圆盘状,这可能是由细胞壁破坏以及钾离子的析出导致的结果^[14]。而样品2和样品3表面上未出现失活的大肠杆菌的原因可能是:将金属样品浸泡在大肠杆菌培育液中,会使附着在金属表面上的大肠杆菌失活,导致周边液体时刻对金属表面进行洗刷,因此失活的大肠杆菌难以附着在金属表面,而长时间附着在金属表面上的失活的大肠杆菌的细胞壁遭到破坏,钾离子大量流失,出现了严重的形态崩坏,这与文献^[14]中提到的结论一致,由此也证明了重金属离子确实具有杀死大肠杆菌的能力,这一结论与文献^[12-15]中的结论一致。由此可知,经表面激光合金化方法添加少量重金属成分处理后的医用金属具有优秀的杀菌功能,在未来的外科手术应用方面完全可以用以防止伤口的术后感染等不良症状。

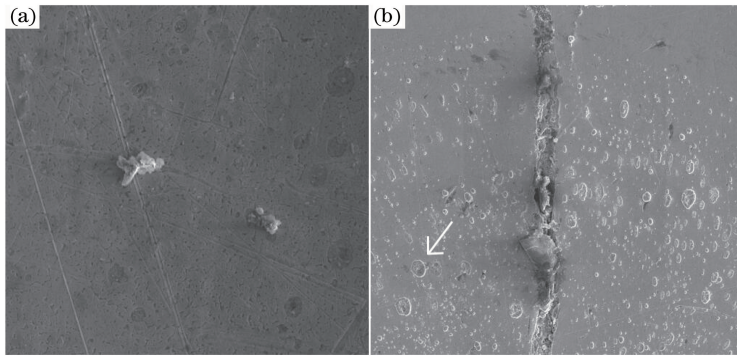


图6 (a)无较大菌体群落的金属表面区域;(b)含较多失活的大肠杆菌群体的熔池

Fig. 6 (a) Metal surface area without large bacterial community; (b) molten pool with much dead *E. coli* community

3.5 金属离子析出实验

表4列出了金属离子析出实验参数。根据氢氧化铜以及氢氧化钴的溶度积,通过调整溶液中氢氧根离子的浓度可以计算得到溶液中铜离子和钴离子的浓度范围,将三块样品分别置于质量浓度为0.9%的氯化钠溶液中28 d,之后将溶液浓度浓缩50倍,在10 mL左右样液中加入0.5 mL浓度为0.1 mol/L的氢氧化钠溶液,将氢氧根离子的浓度调整至0.005 mol/L,此时仍未在溶液中观察到沉淀,用氢氧化铜与氢氧化钴的溶度积除以氢氧根离子浓度的

平方,可知铜离子浓度小于 4×10^{-12} mol/L,钴离子浓度小于 0.5×10^{-16} mol/L,由此可得样品析出的重金属离子可以在起到避免细菌感染的作用的同时不对人体造成危害,实际每日析出的离子量可以忽略不计,这与文献^[3]的结论一致,即证明了在医用金属表面通过激光合金化方法加入一定量重金属后医用金属不但具备了生物功能,析出的重金属离子量对人体的影响也极小,因此可以得出结论:医用金属生物功能化的激光合金化方法为一种可靠高效的方法。

表 4 金属离子析出实验参数

Table 4 Experimental parameters for metal ion precipitation

Sample No.	Soak time /d	Concentration factor	Volume after concentration /mL	Volume of NaOH /mL	Precipitation
1	28	50	9	0.5	Without
2	28	50	11	0.5	Without
3	28	50	12	0.5	Without

3.6 金属耐腐蚀性能检验

样品在生理盐水中浸泡 3 个月后,通过 SEM 可观察到其表面发生明显变化。根据情况不同,医用金属可能需要在人体中保留数月,故对金属的耐腐蚀性能有较高的要求。

图 7(a1)、(a2)分别为样品 1 在腐蚀前和腐蚀后的表面形貌,该样品的预置厚度为 1 mm,可见表面腐蚀状况严重,且在未结合铜的位置处腐蚀状况最为严重,可见由于样品 1 预置金属厚度过厚,铜未与基体完全结合,导致合金层耐腐蚀性能不佳。未能完全结合的金属铜成为阳极,基体成为阴极,导致铜优先于基体发生腐蚀^[8]。

图 7(b1)、(b2)为样品 2 的腐蚀前后表面形貌,该样品预置厚度为 500 μm ,由图可以看出样品表面形貌无明显变化,晶体结构基本保持不变,可见该样品的耐腐蚀性能较强,与基体紧密接触形成质密金属间化合物,因此不易被腐蚀^[8]。

图 7(c1)、(c2)为样品 3 的腐蚀前后表面形貌,该样品的预置厚度为 400 μm ,在腐蚀后出现肉眼可见的棕红色氧化层,通过分析可知其成分为氧化铁。这可能是由于铜含量较高且合金元素过少,基体结构遭到破坏,铁原子在合金层内形成单质且未与其他元素结合,成为阳极^[8],导致生锈。

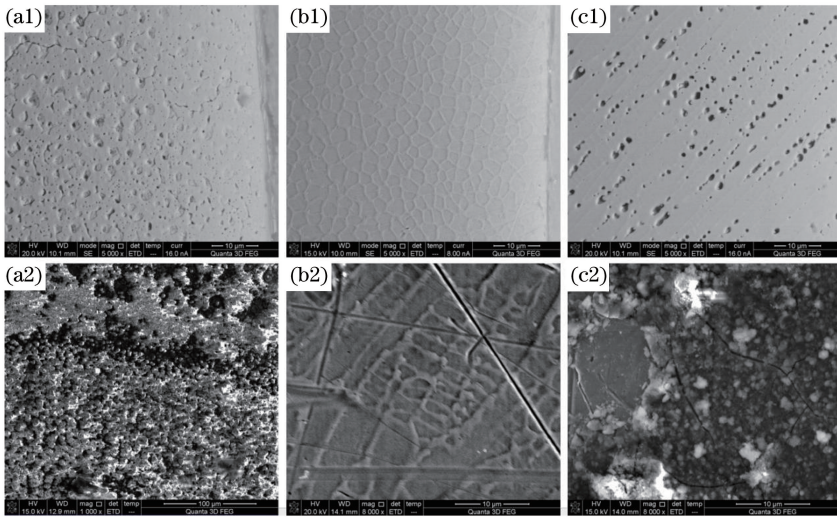


图 7 合金样品在腐蚀前和经 3 个月盐水腐蚀后通过 SEM 观察得到的表面形貌。(a1)腐蚀前样品 1 的表面形貌;(a2)腐蚀后样品 1 的表面形貌;(b1)腐蚀前样品 2 的表面形貌;(b2)腐蚀后样品 2 的表面形貌;(c1)腐蚀前样品 3 的表面形貌;(c2)腐蚀后样品 3 的表面形貌

Fig. 7 Surface morphologies of alloy samples observed by SEM before and after corrosion with saline water for three months. (a1) Surface morphology of sample 1 before corrosion; (a2) surface morphology of sample 1 after corrosion; (b1) surface morphology of sample 2 before corrosion; (b2) surface morphology of sample 2 after corrosion; (c1) surface morphology of sample 3 before corrosion; (c2) surface morphology of sample 3 after corrosion

由上述分析可知,对金属表面进行激光合金化处理时,在金属元素比例以及预置金属层厚度正确的条件下,激光合金层中的金属间化合物以及固溶体会对腐蚀产生阻力,从而可保持金属表面形貌不产生缺陷。因此,医用金属材料在植入人体后,其力

学性能保持稳定,这一结论与文献^[8]中的结论一致。

4 结 论

将铜钴混合粉末与 316L 不锈钢进行激光合金

化,实现了合金层与基材的冶金结合以及医用金属的生物功能化,研究发现:

1) 在基体中溶解度高的金属元素不会影响溶解度低的金属元素在基体金属中的固溶以及形成金属化合物,金属元素能够均匀分布于熔池中。通过实验确定最佳金属比例,可提高金属流动性,还能避免熔池中金属出现各向异性。

2) 在医用材料表面进行激光合金化形成的含重金属的合金层具有较强杀菌功能,足以防止伤口感染等术后不良症状,该医用金属的生物功能呈活性。

3) 合金层在人体中每日析出的重金属离子量远小于人体每日最大摄入重金属离子量,因此析出的重金属离子不会对人体造成不良影响。

4) 当预置厚度为 500 μm 、搭接率为 35%、激光功率为 600 W、扫描速度为 400 mm/s 时,铜钴比为 1:1 的混合粉末合金层具有较好的耐腐蚀性。

参 考 文 献

- [1] Yao R B, Zhang J G. Basic research on cladding ceramic particles on laser surface of titanium alloy [C]. National Phase Change Association, 2003: 534-537.
姚瑞波, 章靖国. 钛合金激光表面熔覆陶瓷颗粒的实验研究[C]. 全国相变学术会, 2003: 534-537.
- [2] Ren L, Yang C G, Yang K. Research and development of antibacterial medical metal material [J]. China Medical Devices, 2017, 32(1): 1-6, 13.
任玲, 杨春光, 杨柯. 抗菌医用金属材料的研究与发展[J]. 中国医疗设备, 2017, 32(1): 1-6, 13.
- [3] Yang K, Ren L, Zhang Y, *et al.* Study on novel metallic biomaterials with antibacterial functions[J]. Materials China, 2012, 31(9): 20-26.
杨柯, 任玲, 张余, 等. 新型抗菌功能医用金属研究[J]. 中国材料进展, 2012, 31(9): 20-26.
- [4] Li G J, Xu C Q, Meng D, *et al.* Research progress on laser surface alloying [J]. Foundry Technology, 2008, 29(8): 1136-1139.
李贵江, 许长庆, 孟丹, 等. 材料表面激光合金化研究进展[J]. 铸造技术, 2008, 29(8): 1136-1139.
- [5] Ju Y, Guo S Y, Li Z Q. Status and development of laser surface alloying and laser cladding in China[J]. Materials Science and Engineering, 2002, 20(1): 143-145, 71.
居毅, 郭绍义, 李宗全. 金属表面激光合金化及熔覆处理的研究进展[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(1): 143-145, 71.
- [6] Li P, Sun G F, Zhang W, *et al.* Microstructure and properties of laser alloyed Mn-Al₂O₃ layer on stainless steel[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(8): 2253-2259.
李鹏, 孙桂芳, 张尉, 等. 不锈钢表面激光合金化 Mn-Al₂O₃ 强化层的组织及性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(8): 2253-2259.
- [7] Zhang S, Wu C L, Yi J Z, *et al.* Study on microstructure and performance of a Fe_xCoCrAlCu/Q235 laser alloying coatings[J]. Chinese Journal of Lasers, 2014, 41(8): 0803006.
张松, 吴臣亮, 伊俊振, 等. Fe_xCoCrAlCu/Q235 激光合金化层组织及性能研究[J]. 中国激光, 2014, 41(8): 0803006.
- [8] Li D, Qian M, Jin C, *et al.* Laser alloying of magnesium alloy AZ91D with Al-Si powder and its corrosion performance[J]. Chinese Journal of Lasers, 2008, 35(9): 1395-1400.
李达, 钱鸣, 金昌, 等. AZ91D 镁合金 Al-Si 粉末激光合金化及腐蚀性能[J]. 中国激光, 2008, 35(9): 1395-1400.
- [9] Tang C H, Cheng F T, Man H C. Laser surface alloying of a marine propeller bronze using aluminium powder. Part II: corrosion and erosion-corrosion synergism [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(8): 2594-2601.
- [10] Sun G F, Zhou R, Li P, *et al.* Laser surface alloying of C-B-W-Cr powders on nodular cast iron rolls[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(8/9): 2747-2754.
- [11] Yao J H, Wang L, Zhang Q L, *et al.* Surface laser alloying of 17-4PH stainless steel steam turbine blades[J]. Optics & Laser Technology, 2008, 40(6): 838-843.
- [12] Gai W T, Zhu L Q, Zhu F H, *et al.* Effect of nano-copper oxide on pathogenicity of mice inoculated with E. coli by gavage[J]. Veterinary Technology, 2009(3): 74-75.
盖文婷, 朱连勤, 朱风华, 等. 纳米氧化铜对小白鼠灌胃接种大肠杆菌致病性的影响[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2009(3): 74-75.
- [13] Yu P, An Z W, Ren Z S, *et al.* Experimental observation on synergetic efficacy of available chlorine and copper ion in killing *Escherichia coli* [J]. Chinese Journal of Disinfection, 2002, 19(3): 185-186.
于萍, 安子蔚, 任志盛, 等. 有效氯与铜离子协同杀灭大肠杆菌效果的试验观察[J]. 中国消毒学杂志, 2002, 19(3): 185-186.
- [14] Guo T, Xu Z R. Studies on antibacterial mechanism of cupric ions in *Escherichia coli* K₈₈ [J]. Chinese Journal of Preventive Veterinary Medicine, 2004, 26(2): 127-130.

- 郭彤, 许梓荣. 铜离子对引起仔猪腹泻的大肠杆菌 K₈₈ 杀菌机理的研究 [J]. 中国预防兽医学报, 2004, 26(2): 127-130.
- [15] Dong X J, Zhang F, Xu X Y. Toxic study of heavy metals on *E. coli* [J]. Journal of Hangzhou Teachers' College, 2000, 22(3): 60-62.
董新姣, 张锋, 徐向勇. 重金属对大肠杆菌的毒性研究 [J]. 杭州师范学院学报, 2000, 22(3): 60-62.
- [16] Guo S G. Bioactivity and antibacterial property of porous copper-incorporated TiO₂ coating prepared by micro-arc oxidation [D]. Soochow: Soochow University, 2015.
郭曙光. 人工关节假体表面采用微弧氧化掺铜二氧化钛纳米涂层的抗菌性能与促成骨细胞生物活性的实验研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2015.
- [17] Ziche M, Jones J, Gullino P M. Role of prostaglandin E₁ and copper in angiogenesis [J]. Journal of the National Cancer Institute, 1982, 69(2): 475-482.
- [18] Wang Y S, Zhou P, Qin J Q, *et al.* Polymer materials for complexing copper ions and their anti-tumor use, China Patent, CN201710333619. 8, 2017-07-14.
王银松, 周平, 秦佳琪, 等. 用于络合铜离子的高分子材料及其抗肿瘤用途: CN201710333619. 8 [P]. 2017-07-14.
- [19] Luo K, Fan Z X, Feng Z, *et al.* Effect of copper-ion on proliferation and differentiation of vascular endothelial cells [J]. Chinese Journal of Reparative and Reconstructive Surgery, 2009, 23(7): 832-835.
罗堃, 范兆心, 冯喆, 等. 铜离子对血管内皮细胞增殖与分化的影响 [J]. 中国修复重建外科杂志, 2009, 23(7): 832-835.
- [20] Sen C K, Khanna S, Venojarvi M, *et al.* Copper-induced vascular endothelial growth factor expression and wound healing [J]. American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology, 2002, 282(5): H1821-H1827.
- [21] Feng W K, Ye F, Xue W L, *et al.* Copper regulation of hypoxia-inducible factor-1 activity [J]. Molecular Pharmacology, 2009, 75(1): 174-182.
- [22] Yuan X J, Shu M R, Li G, *et al.* Effects of cobalt and chromium ions on the proliferation of osteoblast and the expression of collagen-I [J]. Experimental and Laboratory Medicine, 2016, 34(2): 158-160.
袁晓军, 舒敏锐. 金属钴、铬离子对成骨细胞增殖及 I 型胶原蛋白表达功能的影响 [J]. 实验与检验医学, 2016, 34(2): 158-160.
- [23] Lai Y B, Zhang B H, Zhao J B. The optimum lap rate calculation and experimental verification of direct metal laser forming [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2016, 37(12): 79-84.
来佑彬, 张本华, 赵吉宾, 等. 金属激光直接成形最佳搭接率计算及试验验证 [J]. 焊接学报, 2016, 37(12): 79-84.
- [24] Shitaji M. Diffusion and viscous liquid metal [J]. Bulletin of the Japan Institute of Metals, 1974, 13(4): 255-265.
- [25] Du P Y, Pan Y. Materials science [M]. 1st ed. Beijing: China Building Materials Industry Press, 2002.
杜丕一, 潘颀. 材料科学基础 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2002.