doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170418002

SiO_2 含量对激光熔覆含 La_2O_3 生物陶瓷涂层性能的影响

张时维1,刘其斌12,李龙1,徐鹏1,白杨1

(1.贵州大学材料与冶金学院,贵阳 550025; 2.贵州大学贵州省材料结构与强度重点实验室,贵阳 550025)

摘要:采用激光熔覆技术,利用 CaHPO₄·2H₂O, CaCO₃,La₂O₃,SiO₂ 粉末和 Ti 粉在医用钛合金 Ti-6Al-4V 表面制备 掺杂的质量分数分别为 0%,5%,10%,15% SiO₂ 的含 La₂O₃ 梯度生物陶瓷涂层,并研究了 SiO₂ 含量对涂层性能的影 响。利用金相显微镜、扫描电镜、能谱仪、X 射线分析仪分别对涂层进行显微结构、表面元素、物相组成分析,利用 MTT 细胞活性检测法对涂层上种植的小鼠破骨前体细胞 (RAW264.7)进行细胞活性分析。结果显示:掺杂 10%~ 15% 的 SiO₂ 后,涂层的裂纹明显减少,且厚度变均匀。涂层在模拟体液 (SBF) 中浸泡 2 周后,羟基磷灰石 (HA) 在掺 杂 10% SiO₂ 涂层表面的沉积量最多,涂层表面的金属元素含量稀少,这表明含 10% SiO₂ 涂层在 SBF 中具备更加优良 的沉积 HA 的能力,同时有效的阻碍了基体中重金属离子的析出。MTT 结果表明,掺杂 SiO₂ 的涂层对破骨前体细胞 的活性有更加明显的抑制作用。

关键词: 激光熔覆; SiO₂ 掺杂; 生物陶瓷; 微观结构; HA 沉积
 中图分类号: TG174.44
 文献标志码: A

文章编号:1007-9289(2017)05-0133-08

Effects of SiO₂ Content on Properties of La₂O₃-containing Bioceramic Coating Fabricated by Laser Cladding

ZHANG Shi-wei¹, LIU Qi-bin^{1,2}, LI Long¹, XU Peng¹, BAI Yang¹

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025; 2. Key Laboratory for Material Structure and Strength of Guizhou Province, Guizhou University, Guiyang 550025)

Abstract: Bioceramic coating with La_2O_3 was fabricated on the surface of medical titanium alloy Ti-6Al-4V by laser cladding. Cladding materials were pure CaHPO₄·2H₂O, CaCO₃, La_2O_3 , SiO₂ and Ti powders. The doping amount of SiO₂ within the coating was 0%, 5%, 10% and 15%, respectively. The effect of SiO₂ concent on properties of the bioceramic coating with La_2O_3 was studied. The microstructure, surface elements and phases of the coating were characterized by OM, SEM, EDS and XRD. MTT assay was used to study the activity of mouse osteoclast precursor cells (RAW264.7) which were seeded on the coating. The results show that the number of cracks decreases obviously and the thickness of coating become uniform when the doping amount of SiO₂ varies from 10% to 15%. After soaking in SBF for two weeks, the amount of hydroxyapatite (HA) on the coating with 10% SiO₂ is higher than that of other coatings and the content of metal element on coating is few, which indicates that the coating doped 10% SiO₂ is of the best ablity to form HA in SBF, meanwhile, the release of metal ions is inhibited effectively. The MTT results show that the activity of osteoclast precursor cells is significantly inhibited by the coating doped SiO₂.

Keywords: laser cladding; SiO₂ doping; bioceramic; microstructure; hydroyapatite (HA) deposition

收稿日期: 2017-04-18; 修回日期: 2017-09-07

网络出版日期: 2017-09-11 17:07; 网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170911.1707.036.html

通讯作者:刘其斌 (1965---),男 (侗),教授,博士;研究方向: 生物医用复合材料; E-mail: qbliugzu@163.com

基金项目: 国家自然科学基金 (51362004); 贵州省高层次创新型人才计划 (20154009)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51362004) and High-level Innovative Talents Plan of Guizhou Province (20154009)

引文格式:张时维,刘其斌,李龙,等. SiO₂ 含量对激光熔覆含 La₂O₃ 生物陶瓷涂层性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(5): 133-140. ZHANG S W, LIU Q B, LI L, et al. Effects of SiO₂ content on properties of La₂O₃-containing bioceramic coating fabricated by laser cladding[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(5): 133-140.

0 引 言

134

植入人体内的生物医用材料必须对人体无毒 性、无致敏性、无刺激性、无遗传毒性和无致癌 性,对人体组织、血液、免疫等系统不产生不良 反应^[1]。羟基磷灰石 (HA)属于无毒的磷酸盐系无 机非金属材料。HA 是人体骨骼组织主要的无机成 分,具有极佳的生物活性和生物相容性。但 HA 的力学性能较差,容易发生断裂,不能在承重部 位使用,而传统的钛合金医用材料具有优良的力 学性能。因此金属基体与 HA 的复合材料就成为 研究的一个热点。20 世纪 80 年代中期,利用等离 子喷涂技术^[2-5],在钛合金表面成功制备了 HA 涂 层。之后,电化学沉积法也被用于在钛合金表面 制备 HA 涂层^[6-7]。两种方法制备的涂层均匀性良 好,但都存在涂层与基体结合强度差的问题^[6-9]。

激光熔覆法是在金属基体上预置一定配比的 CaHPO₄·2H₂O, CaCO₃ 粉末,利用激光器进行熔 覆,得到含有 HA 的生物陶瓷涂层,这种方法制 备的涂层与基体结合强度高。但是由于陶瓷粉末 与金属基体的热膨胀系数差别较大,涂层与基体 间不可避免的会出现大量裂纹。有研究表明稀土 元素可以明显改善涂层的的组织结构,减少裂 纹^[10-12]。高家诚等研究发现稀土氧化物 Y₂O₃ 可以 细化激光熔覆涂层组织,并催化合成 HA^[13]。刘其 斌等采用梯度激光熔覆技术成功在医用钛合金表 面制备了含 HA 的梯度生物陶瓷涂层,解决了涂 层与医用钛合金的结合强度问题^[14-17]。同时发现掺 杂 0.6% La₂O₃ 时,涂层中 HA 的生成量最大,涂 层的生物活性最好^[18]。但是,在实际的加工过程 中,涂层始终存在裂纹多,均匀性差的问题。

Si 是人体新骨形成的重要元素之一,有研究 表明 SiO₂ 不仅可以单独改善生物涂层的性能,同 时还可以与掺杂的稀土氧化物 Y₂O₃ 共同作用,优 化陶瓷涂层的组织结构^[19-20]。但 SiO₂ 在激光熔覆 制备生物陶瓷涂层方面应用的研究较少。文中在 La₂O₃ 掺杂质量分数为 0.6% 的生物陶瓷涂层^[18]的 基础上,继续掺杂质量分数为 0%、5%、10% 和 15% SiO₂,研究 SiO₂ 对掺杂 La₂O₃ 涂层性能的影响。

1 试 验

1.1 材料与试剂

选用医用钛合金 Ti6-Al4-V 作为基体,尺寸

为 50 mm×30 mm×5 mm, 熔覆材料为分析纯的 CaHPO₄·2H₂O, CaCO₃, La₂O₃和 SiO₂ 粉末和粒 度为 45~50 μm 的 Ti 粉。DMEM 培养基 (含 10% 的胎牛血清, 1% 的青霉素和链霉素),模拟体液 (SBF),磷酸盐缓冲液 (PBS), 二甲基亚砜 (DMSO), MTT 溶液, 24 孔板, 96 孔板, 小鼠破 骨前体细胞 RAW264.7。

1.2 涂层制备

HA 中的 Ca/P 为 1.67,但是在激光熔覆过程 中存在 Ca 和 P 的烧损,尤其是 P 的烧损,故采 用 Ca/P 为 1.4 进行配粉,熔覆层的梯度成分设计 如表 1 所示。表中 M 代表 CaHPO₄·2H₂O, CaCO₃, La₂O₃ 的混合粉末,Y 代表 SiO₂ 所占混合粉末 M 的质量比重,4 种涂层每层中加入的 SiO₂ 的质 量分数分别为 M 质量的 0%、5%、10% 和 15%。

表1 生物陶瓷涂层成分设计

Table 1 Composition design of bioceramic coating								
Mass of combined powders / g	М	Ti	SiO ₂					
Gradient layer 1	30	70	30×Y%					
Gradient layer 2	70	30	70×Y%					
Gradient layer 3	100	0	100×Y%					

M: 81.12%CaHPO₄·2H₂O+18.88%CaCO₃+0.6%La₂O₃ Y: 0, 5, 10, 15

利用金相砂纸将基体钛合金表面打磨平整, 除去氧化层。用酒精将基体清洗干净,并干燥处 理。采用预置粉末的方法在基体上预置第一层粉 末并用 TFL-H10000 型 10 kW 横流 CO₂ 激光器进 行激光熔覆。待第一层熔覆过程结束,试样冷却 后,用钢刷将涂层表面打磨平整,并涂上第二层 粉末,继续熔覆加工过程直到三层粉末熔覆结束。

由于激光熔覆是快速加热,快速冷却的过程,所以稳定的激光加工参数对涂层中 HA 的生成至关重要。太高的加工功率和过慢的扫描速度会使熔池温度过高,生成的 HA 发生分解,同时基体中的 Ti 会稀释陶瓷涂层,所以 HA 的生成量减少。而加工功率过低,扫描速度过快,会使涂层粉末与基体表面熔化不充分,不能形成结合强度较高的冶金结合。所以选用较低的加工功率,和较慢的扫描速度,保证熔池中的能量密度适合,可以降低陶瓷涂层的稀释度,保证 HA 的生成量。

在课题组之前的工作中^[18],优选固定的激光 熔覆参数为,红外激光波长 λ=10.6 μm,加工功率 为 *P*=1.8 kW,光斑直径 *D*=4 mm,扫描速度 *V*= 240 mm/min。激光熔覆后的样品经过线切割,制 成尺寸为 10 mm×10 mm× 3 mm 的试样。将样品 分别用石油醚,丙酮,无水乙醇,超净水 (UP 水, Ultrpure water) 超声波清洗 10 min,除去试样表面 的油渍,接着放入干燥箱,烘干。

使用 OLYMPUS GX51 型金相显微镜对试样 截面进行形貌分析。使用采用 D/Max-2200 型 X 衍射测试仪分析涂层物相。

1.3 模拟体液 (SBF) 浸泡实验

将试样分别放置于 4 组离心管中,加入等量 的 SBF 溶液。每隔一天换液一次,连续浸泡两 周。两周后,将试样从 SBF 溶液中取出,用 UP 水轻轻冲洗后放入干燥箱。试样完全干燥后,采 用 SUPRA-40 型扫描电镜对浸泡 14 d 后的涂层进 行组织形貌观察;采用 D/Max-2200 型 X 衍射测 试仪分析涂层物相。

1.4 MTT 细胞活性测试

将试样从干燥箱中取出,经过高温灭菌后使



(a) 0% SiO₂

用。将不同 SiO₂ 添加量的试样和未添加 SiO₂ 的 试样分为 4 组,每组 3 个平行样。将试样放入 24 孔板里,每孔加入 1 mL 含有小鼠破骨前体细 胞 RAW264.7 的培养基,细胞密度为 1×10⁵ 个/mL。

细胞与试样放于温度为 37 ℃,含有 5%CO₂ 的孵育箱中共同培养 2,4 和 6 d,每隔 1 d 换培 养基。在以上 3 个时间点,于 24 孔板中,每孔加 入 200 μL MTT 溶液,放入 37 ℃ 的恒温箱中避光 保温 4 h,4 h 后将液体移出 24 孔板,每孔加入 1 mL DMSO,避光振荡 15 min 后,每孔取 200 μL 溶液 转移到 96 孔板中,使用酶联免疫检测仪 (THERMO Varioskan flash) 分别各组的光密度 (OD, optical density) 值。

2 结果与讨论

2.1 涂层横截面分析

图 1 为未掺杂 SiO₂ 的涂层横截面 (图 1(a)) 与 掺杂 5% SiO₂ 的涂层横截面 (图 1(b)), 10% SiO₂







(c) 10% SiO₂

(d) 15% SiO₂



的涂层横截面(图 1(c)),15% SiO₂(图 1(d)) 的对比。从图中可以看出,随着 SiO₂掺杂量的增 加,涂层中纵贯的宽长裂纹明显减少,涂层烧结 的质量提高。当 SiO₂掺杂量为10%~15% 时,熔覆涂层的质量最好。纵贯裂纹的减少和致 密的合金化层,使基体中的重金属离子游离到人 体中的几率大大降低,保证了涂层对人体健康的 安全性。同时,涂层中一些微小的裂纹和孔洞依 然存在。这种多孔的结构为新骨在涂层表面的生 长提供了有利条件,新骨在长满较小空隙的时间 要少于长满较大孔的时间,所以微孔结构的涂层 在植入人体后完成骨修复的效果更好^[21]。纵贯裂 纹减少的原因可能是:加入 SiO₂后,在熔覆的过 程中,SiO₂可以推动熔池流动,改善了熔池的流 动性,使涂层更加的致密均匀。

图 2 为掺杂 10% SiO₂ 涂层的横截面 OM 图, 从图中可以看出,涂层明显的可以分为 3 部分, 自上而下分别为陶瓷层,合金化层和基体。基体 与合金化层之间过渡均匀,并没有出现明显的结 合界面,说明两者之间发生了大量的相互扩散, 这使得基体与合金化层之间具有较高的结合强 度。合金化层与陶瓷涂层之间没有明显的纵贯裂 纹,在保证陶瓷涂层与合金化层之间结合强度的 同时,减小了重金属离子游离到涂层表面的几率。



图 2 掺杂 10% SiO₂ 陶瓷涂层的横截面 OM 图 Fig.2 Cross section OM image of ceramic coating with 10% SiO₂

如图 2 中,沿该涂层表面到基体方向,分别 在陶瓷层(区域 A),陶瓷层与合金化层结合部 (区域 A、B间),合金化层(区域 B),合金化层与 基体结合部(区域 B、C间)做线性 EDS分析,其 不同层的 EDS 结果如表 2 所示。从表 2 中可以看 出,Ti 元素的含量沿涂层表面到基体方向呈现一 个递增趋势,这与表1中各熔覆层的成分恰好相 对应。而Ca元素在合金化层中的含量也较高,原 因可能是在激光熔覆的过程中,强烈的熔池对流 将Ca元素带到了熔池下部。在合金化层与基体结 合部,Al和V元素的质量分数增加。

表 2 涂层横截面不同区域的元素分布

Table 2Elements distribution of different areas in cross section of
the coatings(w/%)

Area	0	Ca	Р	С	Si	Ti	V	Al
А	42.22	9.90	6.45	33.36	1.58	5.61	0.17	0.71
А→В	36.52	17.39	0.63	19.42	1.83	22.41	0.25	1.54
В	33.28	22.00	0.58	8.85	1.78	31.42	0.22	1.86
В→С	5.99	0.07	0.11	7.02	0.25	78.17	3.79	4.60

2.2 涂层物相分析

图 3 为涂层 X 射线衍射图谱。从图中可以看 出掺杂 5% SiO₂ 后,与未掺杂 SiO₂ 的涂层相比, CaTi 和生物活性相 HA 的衍射峰会会有一定程度 的增强。这是可能因为少量 SiO₂ 的加入增强了熔 池的流动性,增加了冷却形核的质点,促进了 CaTiO₃ 和生物活性相 HA 的形核。当加入 10% SiO₂ 时,出现了较强的 Ca₂SiO₄ 衍射峰,这是因为 一部分复合陶瓷粉末 (CaHPO₄·2H₂O, CaCO₃) 不可避免的会与掺杂的 SiO₂ 反应,生成 CaSiO₄, 这就使利用 CaCO₃ 与 CaHPO₄·2H₂O 反应生成 HA 的过程受到影响,导致 HA 生成量减少。熔覆 过程中,基体和混合粉末中的 Ti 会在涂层表面与 O₂ 反应生成 TiO₂, TiO₂ 会进一步与 CaCO₃ 分解 产物 CaO 反应生成 CaTiO₃。掺杂 10% SiO₂ 后, 由于 SiO₂ 的尺寸较大,阻碍了 Ti 移动到涂层表



图 3 不同 SiO₂ 含量陶瓷涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of ceramic coatings with different content of SiO₂

面与 O_2 反应生成 TiO₂,所以 CaTiO₃ 的生成量与 会相应下降。当 SiO₂ 掺杂量达到 15% 时,SiO₂ 过量,涂层中 Ca(TiO)(SiO₄) 生成,使得 Ca₂SiO₄, CaTiO₃, HA 的生成量都会有所降低。

2.3 涂层 SBF 浸泡试验分析

图 4 为未掺杂 SiO₂ 涂层 (图 4(a)) 与 SiO₂ 分 别掺杂 5%(图 4(b)), 10%(图 4(c)), 15%(图 4(d)) 的涂层在 SBF 中浸泡前与浸泡 2 周前后的 X 射线 衍射图谱。从图中可以看出,在 SBF 中浸泡两周 后,所有涂层表面生物活性 HA 的衍射峰均有提 高,这表明所有涂层在 SBF 中均具良好的沉积 HA 的功能,表现出优良的生物活性。

进一步比较 4 种涂层浸泡前后的 XRD 图谱, 可以看出掺杂 10% SiO₂ 后,涂层在浸泡两周后 HA 的衍射峰增强最明显,这表明涂层在 SBF 中 沉积 HA 的量要多于其它 3 组涂层表面沉积的 量。此外,从图 4(c)中可以看出,涂层浸泡两周 后,TiO₂, CaTiO₃ 和 CaSiO₄ 的衍射峰的强度明 显下降。这些现象的原因可能是:掺杂 SiO₂的涂 层中析出 Ca²⁺的速度要大于 Si⁴⁺析出的速度,使 SBF 的 PH 值增加迅速,这加速了 Ca²⁺, PO₄³⁻和 OH 的消耗和 HA 的形成^[22]。同时,涂层表面会形 成带负电 Si-O 官能团,更多带正电的 Ca²⁺会被 吸收到涂层表面参与 HA 生成反应^[19],而掺杂 10% SiO₂ 的涂层中含有较多的 Ca₂SiO₄,涂层表 面可以形成更多的 Si-O 官能团,这使得掺杂 10% SiO₂ 的涂层在 SBF 中获得了更加优异的沉 积 HA 的能力。类骨磷灰石层在涂层表面的沉 积,使 TiO₂, CaTiO₃和 CaSiO₄的信号减弱,表 现在 XRD 图谱中就是三者的衍射峰强度降低。

图 5 为 4 种涂层在 SBF 中浸泡 2 周后,涂层 表面的 SEM 显微形貌图。从图中可以看到 4 种涂 层表面都有大量白色类骨磷灰石的生成,这表明 掺杂 SiO₂ 的涂层也具有优良的生物活性,且掺杂 10% SiO₂ 后,涂层表面沉积的白色类骨磷灰石相 最多,且涂层表面仍然存在尺寸较小的孔洞,有



图 4 不同 SiO₂ 含量陶瓷涂层在模拟体液中浸泡 14 天后的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of ceramic coatings with different content of SiO₂ immersed in SBF for 14 days







(c) 10% SiO₂

(d) 15% SiO₂



Fig.5 Morphologies of ceramic coatings with different concent of SiO2 immersed in SBF for 14 days

利于新骨的生长。

对 SiO₂ 掺杂量为 10% 的涂层浸泡后表面进 行能谱 (EDS) 分析。图 6 为涂层表面白框区域内 的 EDS 分析结果。从图中可以看出,涂层的表面 成分主要含有 Ca、P、O、C、Si 等元素,而这些 元素几乎全部来自原料中的混合陶瓷粉末 (CaHPO₄· 2H₂O, CaCO₃) 和 SiO₂。而基体与合金化层中的



Fig.6 Energy spectra analysis of the white zone in fig.5

占绝大多数的 Ti 元素和其中的一些金属元素,在 涂层表面的含量却非常少,这表明陶瓷涂层与合 金化层之间紧密的结合与较少裂纹的存在,有效 的阻碍了基体与合金化层中的金属离子游离到涂 层表面,避免了涂覆有该涂层的人工假体在植入 人体后金属离子析出对人体的损伤。

2.4 MTT 分析

MTT 法是检测细胞活性常用的方法,光密度 值 (OD 值)大小反映了细胞活性的强弱。图 7 为 小鼠破骨前体细胞 RAW264.7 在上述 4 种涂层表 面培养 2、4 和 6 d 这 3 个时间点后,采用 MTT 法 测定的 3 个时间点 OD 值。从图中可以看出,随 着培养时间的延长,4 种涂层表面种植的 RAW 264.7 细胞的活性呈下降趋势,且随着掺杂 SiO₂ 掺杂量的增加,陶瓷涂层对 RAW264.7 细胞的活 性具有更加明显的抑制作用。原因可能是:涂层 中一定浓度的 La³⁺会抑制小鼠破骨前体细胞 RAW 264.7 某些基因的表达^[23],从而抑制其的活性,而 涂层继续掺杂 SiO₂ 后,涂层中的 Si 可以直接抑



图 7 RAW264.7 细胞在不同 SiO₂ 含量陶瓷涂层表面的增殖结果 Fig.7 Proliferation of RAW 264.7 on the surface of ceramic coatings with different content of SiO₂

制破骨前体细胞的活性^[24],这就使得含 SiO₂ 涂层 对破骨前体细胞活性有更加明显的抑制作用。

上述抑制作用的意义在于:为防治人工关节 磨屑病提供思路。在运动中,人工关节不可免的 会产生一些磨屑,磨屑会刺激破骨细胞的骨吸收 功能的表达,造成人工关节的松动而失效,这就 是所谓的磨屑病^[25]。表面涂覆有含 SiO₂ 涂层的人 工关节会抑制破骨前体细胞的活性,进而由破骨 前体细胞分化成熟的破骨细胞的数目会相应的减 少,骨收功能减弱,人工关节使用寿命增加。

3 结 论

(1) 掺杂 SiO₂ 后,含 La₂O₃ 生物陶瓷涂层的 烧结质量提高,当 SiO₂ 掺杂量为 10%~15% 时, 纵贯涂层与基体的裂纹明显减少,涂层与基体间 的结合更加紧密。

(2) 5% SiO₂ 的掺杂会促进含 La₂O₃ 涂层中 HA 的生成,掺杂 10% SiO₂ 后,含 La₂O₃ 涂层中 CaTiO₃ 的生成量明显减少,HA 相生成量也相应 减少,生成了大量 Ca₂SiO₄。

(3) 在模拟体液 (SBF) 中, 掺杂 10% SiO₂ 的 含 La₂O₃ 涂层具有更加优异的沉积羟基磷灰石 (HA) 的能力, 生物活性更加优异,同时涂层表面 检测到的重金属元素含量稀少,表明涂层有效阻 止了基体中重金属离子的释放。

(4) 随着 SiO₂ 掺杂量增加,含 La₂O₃ 涂层对 小鼠破骨前体细胞 RAW264.7 活性的抑制作用更 加明显,涂覆掺杂 SiO₂ 的含 La₂O₃ 涂层的人工关 节对防治磨屑病的效果更好。

参考文献

[1] 俞耀庭. 生物医用材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000:
 116-142.
 YU Y T. Biomedical materials[M]. Tianjin: Tianjin Uni-

versity Press, 2000: 116-142 (in Chinese).

- [2] GROOT K D, GEESINK R, KLEIN C P A T, et al. Plasma sprayed coatings of hydroxyapatite[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1987, 21(12): 1375-1381.
- [3] THOMAS K A, KAY J F, COOK S D, et al. The effect of surface macrotexture and hydroxylapatite coating on the mechanical strengths and histologic profiles of titanium implant materials[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1987, 21(12): 1395-1414.
- [4] CHEANG P, KHOR K A, TEOH L L, et al. Pulsed laser treatment of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings[J]. Biomaterials, 1996, 17(19): 1901-1904.
- [5] GROSS K A, BERNDT C C. In vitro, testing of plasmasprayed hydroxyapatite coatings[J]. Journal of Materials Science Materials in Medicine, 1994, 5(4): 219-224.
- [6] KRAUSE D, THOMAS B, LEINENBAEH C, et al. The electrophoretic deposition of bioglass®; particles on stainless steel and Nitinol substrates[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(16-17): 4835-4845.
- [7] 胡皓冰,林昌健,陈菲,等. 电化学沉积制备羟基磷灰石涂 层及机理研究[J]. 电化学, 2002, 8(3): 288-294.
 HU H B, LIN C J, CHEN F, et al. Pure HAP film prepared by direct electrodepositing on metallic surface and its mechanism[J]. Journal of Electrochemistry, 2002, 8(3): 288-294 (in Chinese).
- [8] 任强, 武秀兰. 钛基羟基磷灰石涂层制备技术的研究进展
 [J]. 中国陶瓷, 2004, 40(1): 35-37.
 REN Q, WU X L. Progress in manufacture technology for titanium-based hydroxyapatite coatings[J]. China Ceramic, 2004, 40(1): 35-37 (in Chinese).
- [9] JI H, PONTON C B, MARQUIS P M. Microstructural characterization of hydroxyapatite coating on titanium[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1992, 3(4): 283-287.
- [10] 马运哲, 董世运, 徐滨士, 等. CeO₂ 对激光熔覆 Ni 基合金涂 层组织与性能的影响[J]. 中国表面工程, 2006, 19(1): 7-11. MA Y Z, DONG S Y, XU B S, et al. Effect of CeO₂ on microstructure and properties of laser cladding Ni based alloy coatings[J]. China Surface Engineering, 2006, 19(1): 7-11 (in Chinese).
- [11] WANG D, CHEN C, MA J, et al. Microstructure of yttric calcium phosphate bioceramic coatings synthesized by laser cladding[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(8): 4016-4020.

- GUO D G, WANG A H, HAN Y, et al. Characterization, [1 physicochemical properties and biocompatibility of La-incorporated apatites[J]. Acta Biomaterialia, 2009, 5(9): 3512-
- [13] 高家诚,张亚平,文静.稀土对激光涂覆生物陶瓷涂层组织的影响[J].稀有金属材料与工程,1997,26(3):30-34.
 GAO J C, ZHANG Y P, WEN J. Effect of Y₂O₃ on the microstructure of laser clad bioceramiccoatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1997, 26(3): 30-34 (in Chinese).
- [14] LIU Q B, ZOU L J, ZHENG M, et al. Effect of Y₂O₃ content on microstructure of gradient bioceramic composite coating produced by wide-band laser cladding[J]. Journal of Rare Earths, 2005, 288-289(4): 446-450.
- [15] LIU Q B, LI W F, YANG B C. Microstructure and biocompatibility of gradient bioceramic composite coating fabricated by wide-band laser cladding[J]. Key Engineering Materials, 2007, 342-343: 685-688.
- [16] LIU Q B, LING W U, YANG B. Gradient rare-earths bioceramic composite coating fabricated by wide-band laser cladding and its bioactivity[J]. Materials Science Forum, 2009, 610-613: 1224-1226.
- [17] 蒋海兵,刘其斌,张玲琰. Y₂O₃-CeO₂ 稀土氧化物对激光熔 覆生物陶瓷涂层中 HA 的影响[J]. 中国表面工程, 2014, 27(3): 38-42.

JIANG H B, LIU Q B, ZHANG L Y. Effect of rare earth oxides Y₂O₃-CeO₂ on HA of bioceramic coating fabricated by laser cladding[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(3): 38-42 (in Chinese).

[18] 白杨, 刘其斌, 徐鹏, 等. 稀土含量对 Ca-P 陶瓷涂层组织及 细胞相容性的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(5): 66-71. BAI Y, LIU Q B, XU P, et al. Effect of rare earth content on microstructure and cell compatibility of Ca-P ceramic coating fabricatedby laser cladding[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(5): 66-71 (in Chinese).

- [19] MUMJITHA M, RAJ V. Fabrication of TiO₂-SiO₂ bioceramic coatings on Ti alloy and its synergetic effect on biocompatibility and corrosion resistance[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2015, 46: 205-221.
- [20] LI H C, WANG D G, CHEN C Z, et al. Effect of CeO₂ and Y₂O₃ on microstructure, bioactivity and degradability of laser cladding CaO-SiO₂ coating on titanium alloy[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2015, 127: 15.
- [21] 张聪,郑长福,李颖明,等. 多孔 HA/β-TCP 生物活性复合 陶瓷诱导成骨的实验研究[J]. 中华外科杂志, 1993, 31(12): 722-725.
 ZHANG C, ZHENG C F, LI Y M, et al. Research on osteogenic induction of porous HA/β-TCP bioactive composite ceramic[J]. Journal of Chinese Surgery, 1993, 31(12): 722-
- [22] SIRIPHANNON P, KAMESHIMA Y, YASUMORIA, et al. Formation of hydroxyapatite on CaSiO₃, powders in simulated body fluid[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(4): 511-520.

725 (in Chinese).

[23] 邹飏, 江川, 刘翔, 等. 氯化镧对 RAW264.7 细胞分化为破 骨细胞作用的实验研究[J]. 重庆医学, 2014, 43(26): 3480-3482.

ZOU Y, JIANG C, LIU X, et al. Study on the effect of lanthanum chloride on the differentiation of RAW264.7 cells into osteoclasts[J]. Chongqing Medicine, 2014, 43(26): 3480-3482 (in Chinese).

- [24] MLADENOVIĆ Ž, JOHANSSON A, WILLMAN B, et al. Soluble silica inhibits osteoclast formation and bone resorption in vitro[J]. Acta Biomaterialia, 2013, 10(1): 406-18.
- [25] MINODA Y, KOBAYASHI A, SAKAWA A, et al. Wear particle analysis of highly crosslinked polyethylene isolated from a failed total hip arthroplasty[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials, 2008, 86(2): 501-505.

(责任编辑: 陈茜)

[12]

3523.