

文章编号: 1000-3851(2011)06-0194-06

电泳沉积制备 BG/BG - FHA 复合涂层

周宏明*, 曾 麟, 易丹青, 李 荐, 贾晓慧, 郭雁军

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用电泳沉积在 Ti6Al4V 钛合金表面制备了以生物玻璃(BG)为中间层, BG 与氟取代磷灰石(FHA)复合粉末为表层的 BG/BG - FHA 涂层。通过 XRD、SEM、EDS 和电子万能力学试验机对 BG/BG - FHA 复合涂层的物相结构、微观形貌和涂层结合力进行了分析, 优化了涂层的热处理制度, 并通过模拟体液浸泡实验研究了涂层的体外生物活性。结果表明: 涂层经过热处理后玻璃(BG)与钛合金基体发生化学反应, 有新相 $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$ 生成, 涂层和基体以化学冶金结合, 结合力大于 20 MPa; 优化后涂层的热处理制度为: 热处理温度 750 °C, 保温 12 min, 随炉冷却。BG/BG - FHA 涂层浸泡后表面形成缺钙的类骨磷灰石, 成花瓣状生长, 长度为几百纳米, 具有优良的生物活性。

关键词: BG/BG - FHA; 复合涂层; 电泳沉积; 力学性能; 生物活性

中图分类号: TB332; TQ174 **文献标志码:** A

BG/BG - FHA composite coatings prepared by electrophoretic deposition method

ZHOU Hongming*, ZENG Lin, YI Danqing, LI Jian, JIA Xiaohui, GUO Yanjun

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: BG/BG - FHA composite coatings on the surface of Ti6Al4V alloy, which consist of a biological glass (BG) for the middle layer, BG and F doped hydroxyapatite (FHA) composite powder for the surface layer were prepared by electrophoretic deposition method. The phase composition, microstructure and adhesion of BG/BG - FHA composite coatings were analyzed by XRD, SEM, EDS and electronic universal material testing machine. The ameliorated heat-treatment process was obtained, and the in vitro biological activity was investigated by the soaking experiment in the simulated body fluid (SBF). The results show that a new phase $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$ is generated in the interface between BG and Ti6Al4V base alloy after the BG/BG - FHA composite coatings were heat-treated appropriately, and the binding mode of the interface is chemically metallurgical bonding, which is higher than 20 MPa. Optimized heat treatment processing parameters are as follows: heat treatment temperature 750 °C, holding time 12 min and furnace cooling. The bone-like calcium deficiency apatite, which grows like petal with several hundred nanometers in length, forms on the surface of BG/BG - FHA coating after soaking, showing excellent biological activity.

Keywords: BG/BG - FHA; composite coatings; electrophoretic deposition; mechanical properties; biological activity

羟基磷灰石(HA , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)是人体骨骼、牙齿等硬组织的主要矿物成分, 因其在临床应用领域包括人体硬组织修复工程中的重要性, 近年来一直是生物材料科学领域的研究热点^[1-4]。研究者发现, 无论是自然的还是合成的 HA 中, 均存在碳酸根、氟和氯离子对羟基离子的取代^[5-6]。牙齿

中含有 95%~97% 的 HA, 其中含氟量为 0.04%~0.07% (质量分数)^[7]。体液中一定量的含氟量有助于骨骼以及牙齿的正常生长, F 离子的注入有利于骨质疏松症的治疗^[8]。由 F 离子部分取代 HA 中的 OH^- 离子形成的氟取代的磷灰石 (FHA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{F}_{2x}$, $0 \leq x \leq 1$), 因其在骨以

收到初稿日期: 2010-11-29; 收到修改稿日期: 2011-04-02; 网络出版时间: 2011-07-20 14:24:00

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20110720.1424.034.html

DOI: CNKI:11-1801/TB.20110720.1424.034

基金项目: 湖南省国际合作重点项目(2008WK2005); 中国博士后科学基金(200801350); 教育部博士点新教师基金(200805331062); 湖南省科技计划(2010FJ4061)

通讯作者: 周宏明, 博士后, 副教授, 从事生物及高温涂层材料研究 E-mail: ipezhm@yahoo.com.cn

及牙齿等植入体中良好的应用前景, 近年来成为新的研究热点。

生物活性玻璃(BG)具有良好的生物活性, 同时具有比 HA 更高的力学强度, 尤为重要的是它可以通过调整其化学成分达到在较大范围内调节热膨胀系数和生物活性的目的, 有利于涂层与基体的结合, 而且在一定温度下玻璃还是一种很好的粘接剂, 更增大了涂层与基体的结合强度^[9]。

综合以上特点, 作者在 Ti6Al4V 合金基体上设计以 BG 为中间层, BG 与 FHA 复合粉末为表层的生物活性涂层(BG/BG-FHA 涂层), 既体现了 FHA 作为生物活性材料的优势, 又结合了 BG 粘结强度高的优点; 同时, 采用简单易行的电泳沉积-煅烧法制备生物活性好、结合强度大的生物活性涂层。

采用电泳沉积法制备 BG/BG-FHA 生物活性涂层在国内外还很少见公开报道。电泳沉积工艺参数, 如沉积电压、电流、时间等对涂层的性能有很大的影响, 文献[9-10]对这方面进行了系统研究。涂层的热处理工艺对涂层性能的影响十分显著, 而关于热处理对涂层的性能影响的研究目前尚未有系统报道。因此, 本文中着重研究涂层热处理温度、保温时间和冷却速度对涂层微观形貌、力学性能和生物性能的影响, 为涂层的制备和应用提供理论依据。

1 实验

1.1 FHA 粉末的制备

采用沉淀法^[11-12]制备 FHA 粉末。FHA 为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6[(\text{OH})_{1-0.5}\text{F}_{0.5}]_2$, 采用的原料为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 NH_4F 、氨水。用 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 与 NH_4F 的混合溶液滴定 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 滴定的同时剧烈搅拌, 混合液的 pH 值保持在 10~11 之间, 得到胶状沉淀。化学反应方程式为

$$10\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 4\text{NH}_4\text{OH} + 4\text{NH}_4\text{F} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6[(\text{OH})_{0.5}\text{F}_{0.5}]_2 + 20\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{HF} + 43\text{H}_2\text{O}$$

用去离子水将沉淀反复洗涤至 pH 值为中性, 然后经过滤、干燥, 在不同温度下煅烧后得到 FHA 粉末。

1.2 BG 粉末的制备

采用熔融法制备生物玻璃(BG), 见参考文献[13-14], BG 中各种成分的含量如表 1 所示。

在配料时, 加 2%(质量分数)的 P_2O_5 以补偿 P 的挥发, 生物玻璃的升温速度为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 熔融温度 $1400\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 2 h, 水淬, 研磨, 行星球磨, 过 $44\text{ }\mu\text{m}$ 标准筛得到 BG 粉末。

表 1 BG 中各成分的含量

Table 1 Composition of BG

Components	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	CaF ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅
Mass fraction/%	48	16	10	10	5	5	6

1.3 基体预处理

Ti6Al4V 合金片(10 mm×10 mm×2 mm)用 400#~1000# 的金相砂纸打磨后置于乙醇和丙酮的混合溶液中超声清洗 15 min 除油, 进行基体表面预处理: 配制体积分数为 20% HNO_3 和 4% HF 的混合溶液, 将试片在溶液中浸泡 1~3 min, 进行化学侵蚀; 然后在蒸馏水中超声清洗 15 min。将经过上述酸处理后的试片在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的 3 mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 5 h, 依次在蒸馏水、丙酮中超声清洗 15 min, 烘干, 保存待用。

1.4 BG/BG-FHA 涂层的制备

采用电泳沉积后再热处理的方法制备 BG/BG-FHA 涂层。分别配制纯 BG 及质量比 BG:FHA 为 2:1 的 10 g/L 的 50 mL 无水乙醇混合溶液, 超声震荡 15 min, 不锈钢容器为阳极, 经过预处理的钛合金片为阴极, 进行电泳沉积, 沉积电压为 50 V, 沉积时间为 15 s+15 s。将电泳沉积的涂层置于电阻炉中进行热处理, 升温速度为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 研究涂层的热处理制度对涂层结合力的影响。

1.5 模拟体液浸泡

模拟体液(SBF)的配方见表 2。试样浸泡总时间为 14 天。浸泡结束后用 SEM 和 EDS 观察分析涂层溶解及沉积过程中形貌的变化。

1.6 检测方法

采用 Dmax-2500VB XRD 分析涂层表面的物相结构, 分析条件为 Cu K_α 辐射, 工作电压 40 kV,

表 2 SBF 和人体血浆的离子浓度

Table 2 Ion concentration of SBF and blood plasma

$10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

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

工作电流 250 mA，扫描范围 20°~60°，扫描速度为 8°/min。

用 Sirion 200 型场发射扫描电镜(FESEM)、能谱(EDS)分析 FHA 块体模拟体液浸泡前后的表面形貌和元素成分。

采用粘结拉开法分析涂层和基体的结合强度。将涂层试样用环氧树脂粘在两根金属棒两端，用材料试验机测定涂层从基体表面剥落时的载荷，拉伸速度为 1 mm/min。拉伸强度可由下式计算：

$$P = F/A = 4F/\pi d^2 \tag{1}$$

式中：F 为涂层剥离时的载荷；d 为粘结有效直径。

2 结果和讨论

2.1 热处理温度对涂层结合力的影响

在保温时间 8 min、冷却速度 25 °C/min 的条件下，考察热处理温度对涂层结合力的影响，结果见表 3。可以看出，涂层的结合强度随着热处理温度的升高而增加，在 750 °C 达到最大值，此后，随着温度的升高，涂层结合力逐渐降低，说明在实验条件下，涂层的热处理温度以 750°C 为宜。由文献[13]可知，玻璃和金属的结合往往通过界面处氧化物之间的化学结合而达到较强的结合强度。因此，在本实验条件下，随着温度的升高，界面处玻璃层逐渐软化，而金属表面在一定的温度下生成氧化物和玻璃形成了化学结合，从而提高了涂层的结合力。当温度过高，金属表面氧化层增厚，反而不利于形成稳定的化学结合。

2.2 保温时间对涂层结合力的影响

在热处理温度 750 °C、冷却速度 25 °C/min 的条件下，考察保温时间对涂层结合力的影响，结果如表 4 所示。可以看出，随着保温时间的增加，涂层的结合力增加，在 12 min 处达到最大值，此时形成的一定厚度的氧化层使涂层和基体的结合达到最大

值，之后随着保温时间的延长，涂层结合力降低。

2.3 冷却速度对涂层结合力的影响

在热处理温度 750 °C、保温 12 min 的条件下，考察了冷却速度对涂层结合力的影响，结果如表 5 所示。可以看出，随着冷却速度的降低，涂层的结合强度增加，15 °C/min 的冷却速度下，涂层具备最大的结合力，达到 21.1 MPa。这是因为急速的冷却导致涂层中内应力增加，很容易出现裂纹，随着冷却速度的降低，内应力得到释放，涂层的结合力提高。

综合以上的工艺优化实验结果，得到优化的涂层热处理制度为：热处理温度 750 °C，保温时间 12 min，冷却速度 15 °C/min。

2.4 BG/BG - FHA 涂层物相结构分析

电泳沉积后的 BG/BG - FHA 涂层以及 BG 粉末经过 750 °C 热处理后的 XRD 分析如图 1 所示。可以看出，BG 粉末经过热处理后，有 FHA 生成，主要成分是 Si、Na、Ca、Ti、F、B 和 O 形成的化合物相。此外，可以发现明显的非晶衍射峰，说明 BG 经过热处理后，生成各种复杂的化合物晶相及非晶相。而 BG/BG - FHA 涂层热处理后涂层中含有较多的 Ti、金红石以及 FHA 相。更重要的是，涂层中发现了一个明显的 Ti₃(PO₄)₄ 相衍射峰，而经过同样条件下处理的 BG 粉末中并没有该相的生成，FHA 在 750 °C 下能够保持很强的相稳定性，说明 Ti₃(PO₄)₄ 相是玻璃中的 P 元素和基体中的 Ti 元素反应的生成物。因此，可以判定涂层和基体发生了化学反应，形成了化学冶金结合。涂层与基体形成冶金结合是提高涂层和基体结合力的有效方法，已有研究表明^[14-17]，玻璃与钛合金结合的过程中，钛的氧化物起到重要的作用，它可以与玻璃成分参与反应，并可以熔入到玻璃网络中，为玻璃与钛合金的化学结合起到桥梁作用。

表 3 热处理温度对 BG/BG - FHA 涂层结合强度的影响

Table 3 Effect of heat-treatment temperature on the binding force of BG/BG - FHA coatings						
Heat-treated temperature/°C	600	650	700	750	800	850
Binding force/MPa	5.2±0.2	8.3±0.4	10.2±0.5	15.2±0.6	14.1±0.6	8.9±0.4

表 4 保温时间对 BG/BG - FHA 涂层结合强度的影响

Table 4 Effect of holding time on the binding force of BG/BG - FHA coatings						
Holding time/min	1	4	8	12	16	20
Binding force/MPa	10.1±0.4	13.6±0.5	15.2±0.6	17.7±0.6	16.1±0.5	12.7±0.4

表 5 冷却速度对 BG/BG - FHA 涂层结合强度的影响
Table 5 Effect of cooling velocity on the binding force of BG/BG - FHA coatings

Cooling velocity/ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	15	25	200
Binding force/MPa	21.1 ± 0.7	17.7 ± 0.6	12.8 ± 0.6

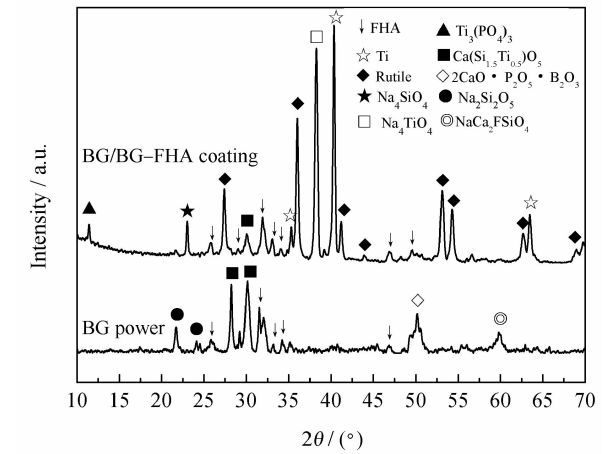


图 1 BG/BG - FHA 涂层及 BG 粉末 750 °C 热处理后的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of BG/BG - FHA coating and BG powder heat treated at 750 °C

2.5 浸泡后 BG/BG - FHA 的物相结构及形貌分析
BG/BG - FHA 涂层在 SBF 中浸泡后的 XRD 分析如图 2 所示。可以看出：涂层表面的物相主要

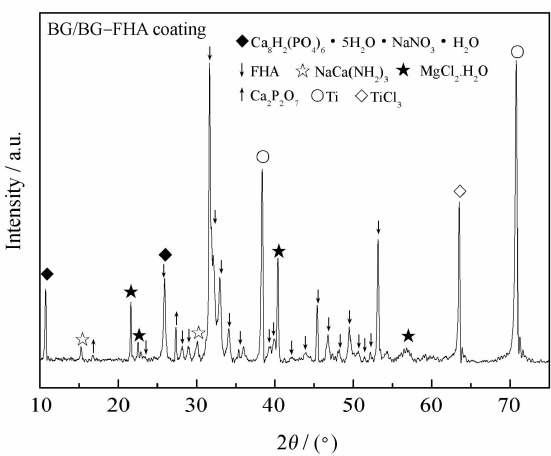


图 2 BG/BG - FHA 涂层在 SBF 溶液中浸泡后的 XRD 图
Fig. 2 XRD pattern of BG/BG - FHA coating after soaking in the SBF liquor

由 FHA 及其他富含 Ca、P 的化合物组成，物质的构成有个显著的特点，即 Ca、P 元素与模拟体液中的 N、C 等元素形成了新的复杂化合物，包括缺钙磷灰石相以及有机物相，这些新化合物的形成说明 FHA 涂层在模拟体液环境下具有很好的生物活性。

BG/BG - FHA 涂层在 SBF 中浸泡后的 SEM 形貌如图 3 所示。可以看出，低倍下的涂层表面较为平整，没有明显的裂纹和孔洞(图 3(a))，涂层表面被一层新的物质覆盖(图 3(b))，为几微米大小

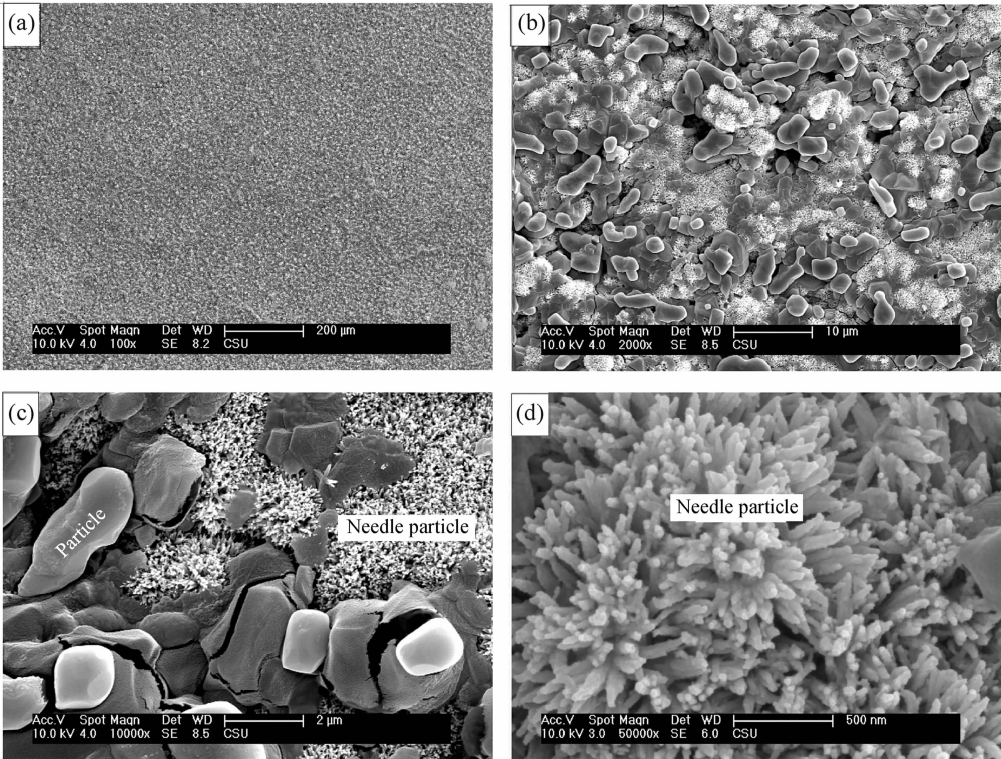


图 3 BG/BG - FHA 涂层在 SBF 溶液中浸泡后的 SEM 图
Fig. 3 SEM analysis of the surface of BG/BG - FHA coatings after soaking in SBF liquor

的颗粒状物质(图 3(c))和长度为几百纳米的针状物质交替覆盖(图 3(d)),说明 BG/BG - FHA 涂层在模拟体液中十分活跃,模拟体液中的元素和涂层中的元素进行了结合,在表层形成了新的物相。

文献[18]指出,在模拟体液环境条件下,磷灰石涂层骨种植体会发生一定程度的溶解,从而有利于其表面层中 Ca、P 等成分参与新生骨及体液环境的离子交换及新陈代谢。此外,在骨种植体表面会沉积生成一种新的物质以促进新生骨组织的生长。由此可见,本试验制备的 BG/BG - FHA 生物活性涂层骨种植体在模拟体液中与体液发生了物质交换,从而导致新生粒子的沉积。

骨替换材料的生物活性在于植入体内后材料表面形成的类骨磷灰石层,多数研究者认为具有生物活性的类骨磷灰石层形成是材料是否具有生物活性的关键因素。无论植入体材料是否含有类骨磷灰石,只要在生理条件下能够形成类骨磷灰石,就可显示出生物活性。由于植入材料中钙磷的溶解析出和沉积,使新生的骨晶体直接沉积在类骨磷灰石表面。同时,释放的类骨磷灰石微晶可以促使骨细胞分化、增殖。类骨磷灰石与有机质形成的有机-无机基质又具有稳定细胞、吸收生长因子的作用。这样,使得植入材料与骨组织间形成化学键合,而无纤维层介入^[19]。

为了确定图 3 中的颗粒状和针状物质是否为类骨磷灰石, BG/BG - FHA 涂层在 SBF 中浸泡后的 EDS 分析如图 4 所示。可以看出, BG/BG - FHA 表层覆盖的新的物质为 NaCl 以及钙磷化合物,颗粒状物质为 NaCl(图 4(a));而针状物质为富含钙磷的化合物(图 4(b)),其钙磷元素的物质的量之比约为 1.42,小于 BG/BG - FHA (1.67),大于 $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NaNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.33)以及 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (1),因此可以判定新生的钙磷的化合物主要为以上三种化合物的混合物——缺钙磷灰石。缺钙磷灰石的生成机制为: BG/BG - FHA 溶解时,附近的 OH^- 增多,使得涂层附近的 pH 值增加,导致缺钙磷灰石的沉积。

在 SBF 溶液中骨种植体表面类骨磷灰石的形核机制为^[20]: 骨种植体与模拟体液接触后,其表面首先发生溶解,溶解析出的 Ca^{2+} 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等离子进入模拟体液,从而提高了骨种植体附近模拟体液的 Ca^{2+} 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等的离子浓度。随后通过静电吸引 Ca^{2+} 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 与骨种

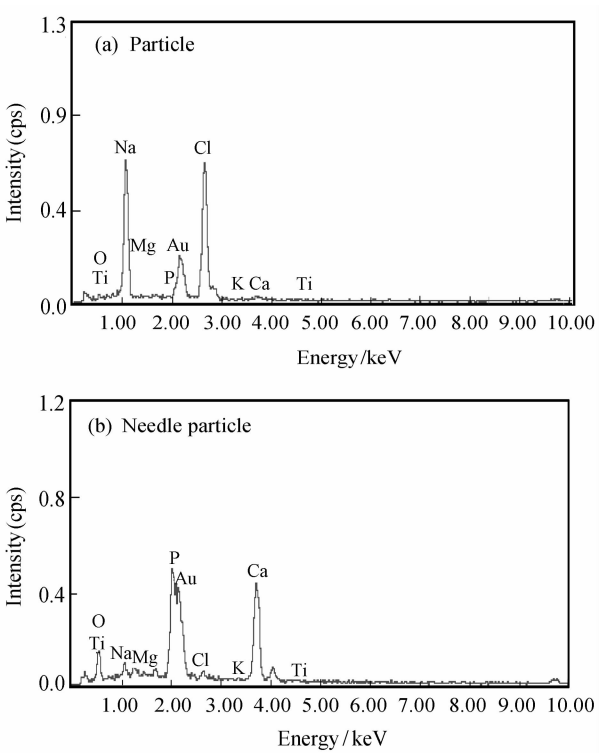


图 4 BG/BG - FHA 涂层浸泡后的 EDS 图
Fig. 4 EDS analysis of the surface of BG/BG - FHA coatings after soaking

植体表面 HA 涂层直接作用而被吸附在其表面,沉积得到的 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 再与模拟体液中的 HPO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 相互作用,在骨种植体表面 HA 涂层上形成新相晶核。由二维成核理论可知,当新相晶核形成后,随着反应物离子在梯度涂层的沉积层表面上成核,新相层将不断产生,从而使得新相晶体不断生长。在 BG/BG - FHA 涂层骨种植体浸入模拟体液的初期,涂层表面的钙、磷不断溶解析出,而未溶解析出的钙、磷即作为成核剂,促进了钙、磷晶核的形成。当其表面成核速度提高时,就开始出现多晶成核。

钙磷化合物在 BG/BG - FHA 涂层表面形核,呈花瓣状长大,成为类骨磷灰石, BG/BG - FHA 涂层展现了优良的骨组织诱导生长的能力。从 SEM 观察的形貌(图 3(d))来看,类骨磷灰石的晶体都是垂直于表面生长的。这是因为低过饱和度表面上晶核形成较少,在晶核长大的过程中,它们都从自己的周围吸附离子而生长,在材料表面存在竞争吸附,因而每一个晶体远离表面区域能获得更充足的离子,从而向离开表面方向生长,所以材料表面有针状或棒状晶体生成^[21]。而 NaCl 在涂层表面的沉积可能是在各种外界条件的影响下,模拟体液呈现过

饱和和在表面析出盐类的结果,这也说明模拟体液并不能完全代替人体的体液环境。

3 结 论

(1) 以生物玻璃(BG)为中间层, BG 与氟取代磷灰石(FHA)复合粉末为表层的涂层(BG/BG-FHA)适宜热处理制度为: 热处理温度 750 ℃, 保温时间 12 min, 随炉冷却。

(2) BG/BG-FHA 涂层经过热处理后生物玻璃(BG)和钛合金基体发生化学反应, 有新相 $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$ 生成, 涂层和基体以化学冶金结合, 在优化的热处理制度下, 结合力大于 20 MPa。

(3) BG/BG-FHA 涂层浸泡后表面形成缺钙的类骨磷灰石, 成花瓣状生长, 长度为几百纳米, 具有优良的生物活性。

参考文献:

- [1] Rodriguez-Lorenzo L M, Hart J N, Gross K A. Influence of fluorine in the synthesis of apatites: Synthesis of solid solutions of hydroxy-fluorapatite [J]. *Biomaterials*, 2003, 24 (21): 3777-3785.
- [2] Suchanek W L, Shuk P, Byrappa K, et al. Mechanochemical-hydrothermal synthesis of carbonated apatite powders at room temperature [J]. *Biomaterials*, 2002, 23(3): 699-710.
- [3] 张 敏, 汪宏斌, 全仁夫, 等. 羟基磷灰石-二氧化锆生物复合材料的制备及其生物相容性 [J]. *复合材料学报*, 2006, 23 (2): 115-122.
Zhang Min, Wang Hongbin, Quan Renfu, et al. Preparation and biocompatibility of hydroxylapatite-zirconia biocomposite [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, 23 (2): 115-122.
- [4] Locardi B, Pazzaglia U E, Gabbi C, et al. Thermal behavior of hydroxyapatite intended for medical applications [J]. *Biomaterials*, 1993, 14(6): 437-441.
- [5] Rintoul L, Wentrup - Byrne E, Suzuki S, et al. FT-IR spectroscopy of fluoro-substituted hydroxyapatite: Strengths and limitations [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2007, 18(9): 1701-1709.
- [6] Gineste L, Gineste M, Ranz X, et al. Degradation of hydroxyapatite, fluorapatite and fluorhydroxyapatite coatings of dental implants in dogs [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1999, 48(3): 224-234.
- [7] Jha L J, Best S M, Knowles J C, et al. Preparation and characterization of fluoride-substituted apatites [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1997, 8(4): 185-191.
- [8] Moreno E C, Kresak M, Kane J J, et al. Adsorption of proteins, peptides, and organic acids from binary mixtures onto hydroxylapatite [J]. *Langmuir*, 1987, 3(4): 511-519.
- [9] 姚 亮. 纯钛基体表面电泳沉积羟基磷灰石涂层的研究 [D]. 山东: 山东大学, 2007.
- [10] Wei M, Ruys A J, Milthorpe B K, et al. Solution ripening of hydroxyapatite nanoparticles: Effects on electrophoretic deposition [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1999, 45(1): 11-19.
- [11] Jarcho M, Bolen C H, Thomas M B, et al. Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form [J]. *Journal of Materials Science*, 1976, 11(11): 2027-2035.
- [12] 陈晓明, 梁 飞. 羟基磷灰石结晶形貌的控制 [J]. *中国陶瓷*, 2001, 37(5): 7-9.
Chen Xiaoming, Liang Fei. Control of crystallization shape of hydroxyapatite [J]. *Chinese Ceramic*, 2001, 37(5): 7-9.
- [13] Cao W, Hench L L. Bioactive materials [J]. *Ceramics International*, 1996, 22(6): 493-507.
- [14] Pelletier H, Nelea V, Mille P, et al. Nano-scratch study of pulsed laser-deposited hydroxyapatite thin films implanted at high energy with N^+ and Ar^+ ions [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(13): 4185-4192.
- [15] Fernandez-Pradas J M, Cleries L, Martinez E, et al. Influence of thickness on the properties of hydroxyapatite coatings deposited by KrF laser ablation [J]. *Biomaterials*, 2001, 22(15): 2171-2175.
- [16] Cleries L, Martinez E, Fernandez - Pradas J M, et al. Mechanical properties of calcium phosphate coatings deposited by laser ablation [J]. *Biomaterials*, 2000, 21(9): 967-971.
- [17] Oku T, Suganuma K, Wallenberg L R, et al. Structural characterization of the metal/glass interface in bioactive glass coatings on Ti-6Al-4V [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2001, 12(5): 413-417.
- [18] 段友容, 刘科伟. 模拟体液流速对多孔磷酸钙陶瓷表面类骨磷灰石形成的影响 [J]. *航天医学与医学工程*, 2002, 15(3): 203-207.
Duan Yourong, Liu Kewei. Effects of simulated body fluid flowing rate on bone-like apatite formation on porous calcium phosphate ceramic [J]. *Space Medicine & Medical Engineering*, 2002, 15(3): 203-207.
- [19] Hench L L, Wheeler D L, Greenspan D C. Molecular control of bioactivity in sol-gel glasses [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1999, 13(1/2/3): 245-249.
- [20] Lin D Y, Zhao Y T. Preparation of hydroxyapatite coating deposited on the titanium alloy surface with magnetron sputtering technique [J]. *Chinese Journal of Clinical Rehabilitation*, 2006, 10(33): 155-158.
- [21] 段友容, 吕万新, 王朝元. 在动态模拟体液中致密 CaP 陶瓷表面形貌对类骨磷灰石层形成的影响研究 [J]. *生物医学工程学杂志*, 2002, 19(2): 186-190.
Duan Yourong, Lv Wanxing, Wang Chaoyuan. In the simulated body fluid dense CaP ceramic surface morphology on the apatite layer formation study [J]. *Journal of Biomedical Engineering*, 2002, 19(2): 186-190.