

钛基体表面多级孔洞结构的制备和生物活性研究

朱洪强, 何宏燕, 袁媛, 刘昌胜

(华东理工大学 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: **目的** 通过调控钛基体表面的结构和特性, 提高惰性钛基体表面的生物活性, 改善其医用植入效果。 **方法** 采用碱热处理方法在钛基体表面构建多级孔洞结构, 对改性后钛片的表面形貌、成分、结构、亲疏水性进行表征, 评价钛片表面对类骨磷灰石的诱导能力。 **结果** 碱热处理使钛表面形成了多孔网状结构, 孔洞包括微米级孔和 200 ~ 300 nm 的纳米孔, 孔隙间隔介于微米至几百纳米之间。碱热处理后的钛片表面形成了含有大量羟基的氧化物层, 主要成分为金红石型 TiO_2 和碱性钛酸盐, 具有极好的亲水性, 接触角仅约为 12° 。碱热处理钛片表面的三维多孔结构对磷灰石的生长有很好的诱导作用, 矿化 7 天后, 类骨磷灰石便完全覆盖表面, 14 天后的矿化效果更好。 **结论** 纯钛表面通过碱热处理法构建微纳多孔结构后, 具有良好的诱导羟基磷灰石形成的能力, 对其生物活性有促进作用。

关键词: 钛基体; 多级孔洞结构; 碱热处理; 羟基磷灰石; 生物活性

中图分类号: TG166.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)07-0056-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.07.011

Preparation of Hierarchical Porous Structure on Ti Surface and Bioactivity

ZHU Hong-qiang, HE Hong-yan, YUAN Yuan, LIU Chang-sheng

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the bioactivity of the titanium surface by regulating the surface morphology and properties so as to improve the effect for medical implantation. **Methods** Alkali heat treatment (AHT) was used to construct the hierarchical porous structure on the titanium surface. The surface morphology, structure, elements, and hydrophilicity of the treated titanium were characterized by a series of analytical tools. The biomimetic mineralization experiments were carried out to evaluate the hydroxyapatite formation on the treated surface in simulated body fluid (SBF). **Results** It was revealed that the hierarchical porous structure was formed after AHT, the holes included micron holes and 200 ~ 300 nm hole, the pore intervals varied from microns to hundreds of nanometers. An oxide layer containing a large number of hydroxyl groups was formed on the titanium surface after AHT. Hydrophilic of titanium surface after AHT was excellent, the contact angle was about 12° . The alkaline titanate, as well as

收稿日期: 2015-04-28; 修订日期: 2015-05-16

Received: 2015-04-28; Revised: 2015-05-16

基金项目: 上海市自然科学基金项目 (#14ZR1409800)

Fund: Supported by Project of Natural Science Foundation of Shanghai (#14ZR1409800)

作者简介: 朱洪强(1989—), 男, 山东人, 硕士, 主要研究方向为牙种植体表面改性。

Biography: ZHU Hong-qiang(1989—), Male, from Shandong, Master, Research focus: surface modification of dental implant.

通讯作者: 刘昌胜(1967—), 男, 湖北人, 博士, 教授, 主要从事硬组织修复生物材料的研究, 包括生物活性材料、可降解材料、纳米生物材料等。

Corresponding author: LIU Chang-sheng(1967—), Male, from Hubei, Ph. D., Professor, Research focus: hard tissue repair materials, including biological activity material, biodegradable materials, nano biomaterials, etc.

rutile TiO_2 , was the main component of coating. The porous structure exhibited good apatite-inducing ability in SBF. Many bone-like apatite crystals were formed on AHT-titanium surface after 7 d immersion and the mineralization behavior exhibited even better after 14 d. **Conclusion** AHT-titanium with micro/nano pores exhibits the good inducibility for hydroxyapatite formation, which has a promotion effect on its biological activity.

KEY WORDS: titanium; hierarchical porous structure; alkali heat treatment; hydroxyapatite; bioactivity

钛及钛合金具有质轻、无毒、比强度高、生物相容性好、弹性模量与人骨相近等一系列优点,常用于关节置换植入物、骨替代与填充、人工种植牙等人体硬组织的替代材料^[1]。但是钛及其合金本质上是生物惰性材料,直接将钛或钛合金植入人体还存在许多问题,例如与骨结合强度低,生物活性差,愈合时间长以及产生游离钛等^[2-3]。因此,对钛金属表面进行改性,使其表面具有生物活性,能够与骨形成键合,成为目前此类研究的热点。为提高钛植入材料的生物活性,通常采用物理、化学以及电化学方法对其表面进行处理,调控表面的化学成分、结构组成、形貌、能量状态、亲(疏)水性能、表面电荷的导电特性及力学特性等。其中常用的化学法包括碱处理法、酸碱两步法等^[4-5],具有设备要求低、操作简单、表面改性效果好等优点。

目前的研究表明,对钛基体直接进行酸或碱热处理,通过增加表面粗糙度,增强类骨磷灰石形成的诱导能力,可以有效提高钛植入材料的生物活性。大量研究表明,钛合金、金属氧化物、有机高分子及生物陶瓷(如生物玻璃、烧结羟基磷灰石、微晶玻璃)植入体内或是浸泡于模拟体液中,均可以形成具有生物活性的类骨磷灰石层^[6-8]。尤其是对于几何形态相对复杂的钛植入体,碱热处理往往可以使其表面形成均匀的多级微纳孔洞结构和二氧化钛凝胶层,通过在人体微环境中形成磷灰石涂层,有效地加强种植体与周围骨组织间的骨性结合^[9]。文中采用简单的碱热处理方法在钛基体表面制备多级孔洞结构,研究了碱热处理前后,钛片表面的形貌、成分、结构及亲(疏)水性,并评价了其在模拟体液中形成类骨磷灰石的诱导能力。

1 碱热处理

所用 TA2 钛片规格为 10 mm×10 mm×1 mm,购于东莞富泰金属材料有限公司。将纯钛片依次用去离子水、无水乙醇、丙酮超声清洗 20 min,除去表面的油污和杂质,再用超纯水冲洗 30 min,反复 2~3 次,然后用 HF+HCl 混合酸(HF/HCl 体积比 2:1)处理

20 min,之后超纯水冲洗 15 min,最后置于 60 ℃ 恒温干燥箱中干燥,备用。实验所用试剂均为分析纯。

将酸处理后的钛片放入烧瓶,加入 20 mL 5 mol/L 的 NaOH 溶液,于 60 ℃ 碱热处理 24 h。反应完成后,用去离子水轻轻清洗 30 min,随后置于 48 ℃ 恒温干燥箱中干燥 48 h。将碱热处理过的钛片用干净的坩埚盛放,然后放入高温马弗炉中,设定马弗炉参数,以 5 ℃/min 的升温速率升温至 600 ℃,并在 600 ℃ 下保温 1 h,然后自然冷却至室温。

矿化液的配制参照文献[10]。将碱热处理的钛片放入 30 mL SBF 矿化液中,于 37 ℃ 恒温震荡箱中分别矿化 7 天和 14 天。矿化后,将样品取出轻轻冲洗,自然晾干,装袋待检。

2 检测及结果分析

2.1 碱热处理对钛片表面形貌的影响

植入体材料的表面微观结构对细胞的粘附及后续增殖、分化,甚至与组织间的结合,均有着至关重要的影响。图 1 为钛片碱热处理前后在扫描电子显微镜(SEM)下的表面形貌。由图 1 可见,碱热处理对钛片表面形貌和微观结构的影响较为显著。碱热处理前,钛片表面可见鳞片状的机械打磨痕迹;经过碱热处理后,钛片表面形成了致密的多孔网状结构,孔洞包括微米孔和 200~300 nm 的纳米孔,孔隙间隔介于微米至几百纳米之间。有研究表明,这种微米/亚微米级的多孔结构,增加了钛表面的表面能和比表面

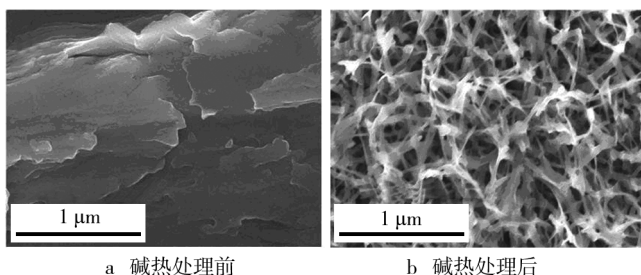


图 1 钛片碱热处理前后的 SEM 照片

Fig. 1 SEM micrographs of different samples: a) before AHT; b) after AHT

积,暴露了更多的反应位点,加强了钛表面与蛋白分子的反应活性;因此,这种多孔表面将加强钛表面对蛋白的载荷,延长释放时间^[11]。

2.2 碱热处理对钛片表面化学成分的影响

图2为碱热处理的钛表面光电子能谱。图2a显示, O1s能谱由两个峰耦合而成,在低结合能529.09 eV的峰来自于氧化钛,在高结合能530.94 eV的峰来自于钛羟基(Ti—OH)。图2b显示, Ti2p峰值同样耦合成两个峰, 457.64, 463.49 eV分别对应于TiO₂的Ti⁴⁺的2p_{3/2}和2p_{1/2}, 没有发现Ti⁰在453 eV处的峰值^[12]。分析表明, 钛片经过碱热处理后, 表面形成了含有大量羟基的氧化物层。材料表面的羟基对其生物活性有着至关重要的影响, 一些不含钙磷的材料, 如硅胶、碱液处理的钛材以及活性高分子材料, 能够仅仅借助表面羟基的反应诱导生成磷灰石层。因此, 含有较多的表面羟基有助于改善钛的生物活性^[13]。

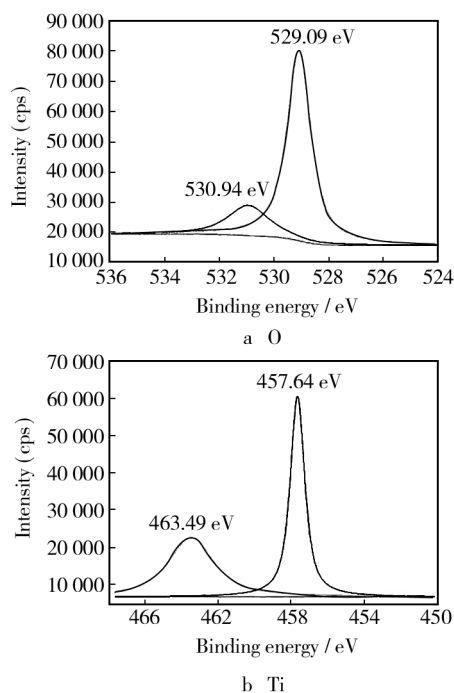


图2 碱热处理钛表面的光电子能谱
Fig. 2 XPS of alkali heat treated titanium

2.3 碱热处理对钛表面亲水性的影响

图3为钛片碱热处理前后的表面接触角对比, σ 为接触角标准方差。如图3所示, 未经处理的钛表面具有一定的亲水性, 其接触角约为67°。碱热处理后的钛表面具有极好的亲水性, 接触角仅约为12°, 水滴在其上出现类似于平铺的状态。这归因于碱热处理

后钛表面的多孔网状结构及表面成分的变化。根据XPS分析, 碱热处理钛片表面的主要成分为碱性钛酸盐, 很容易再水合生成水合TiO₂, 因此具有极强的亲水性。植入材料表面的亲/疏水性直接影响材料与细胞的相互作用。一般而言, 能量较高(亲水性好)的表面相对于能量较低(疏水性)的表面, 更有利于细胞的粘附, 但是并不是越亲水越有利。已有文献报道, 细胞更易粘附水接触角介于40°~60°的亲水性表面, 但细胞的粘附不仅仅取决于接触角, 还与表面的结构、粗糙度和化学组成有着紧密关系^[14]。已有研究表明, 具有微纳孔洞的表面有利于蛋白和成骨细胞的粘附, 提高植入体与周围骨组织间的接触面积和锁合强度^[15]。

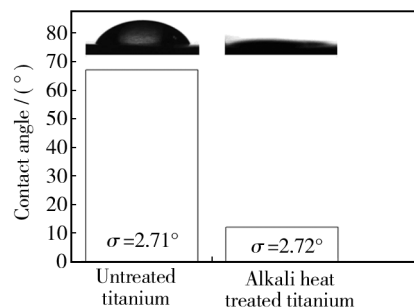


图3 钛片碱热处理前后的接触角

Fig. 3 Contact angle before and after AHT titanium (σ represents the standard deviation)

2.4 碱热处理对钛片表面组织结构的影响

为进一步确定碱热处理钛片表面的结构组成变化, 对未处理钛片和碱热处理钛片进行了X射线衍射分析, 结果见图4。由图4可见, 未经处理的钛片仅在 $2\theta=25^\circ$ 附近有一个小小的峰, 这是钛片在加工过程中氧化形成的锐钛矿型TiO₂。经过碱热和高温处理的钛片表面, 金红石型TiO₂数量有所增加。值得注意的是, 纯钛片XRD谱中 $2\theta=25^\circ$ 的衍射峰仍然出现在碱热处理钛片的XRD谱图中, 但是经过分析得知,

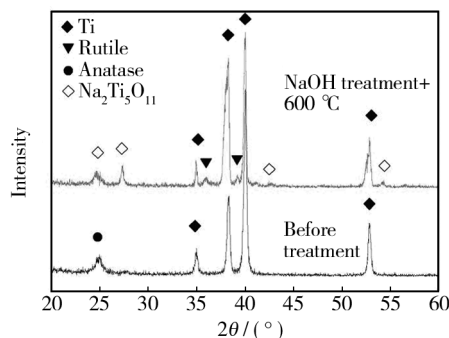


图4 钛片碱热处理前及碱热处理并高温处理后的XRD图谱
Fig. 4 XRD image before and after AHT titanium

锐钛矿型 TiO_2 经碱热处理之后,变成了碱性钛酸盐 ($\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$),同时碱热处理钛片的 XRD 谱图其他位置也出现了大量的 $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ 衍射峰。上述分析表明,经过此实验条件下的碱热和高温处理,纯钛表面形成了一层主要成分为碱性钛酸盐 ($\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$),且含有一定量金红石型 TiO_2 的涂层。

结合 SEM,XPS 及 XRD 分析不难看出,经过一定条件的碱热-高温处理,钛片表面的形貌及化学组成均有显著变化。处理后的钛片表面具有均匀的微米/亚微米结构,相比纯钛表面,具有微纳结构的 TiO_2 涂层更有利于种植体初期骨结合。有研究表明^[16-17],微米结构的表层有利于金属植入材料初期的骨结合。微米级形貌的喷砂酸蚀和微弧氧化种植体表面形貌设计已作为产品应用于临床,且相关的临床研究显示该种植体能够诱导更快更好的骨结合,取得了较好的临床效果^[18]。微米级表面形貌能够促进骨结合的原因归结为:一是微米级形貌增加了骨接触面积;二是微米形貌能够提高种植体与骨组织之间的机械嵌合。

2.5 碱热处理对钛表面诱导羟基磷灰石能力的影响

对于金属植入材料,材料本身的生物活性直接关系到该材料被植入骨组织后是否能与宿主骨形成化学性结合(骨性结合)。模拟生理体液(SBF)是一种与人体血浆离子浓度相似的体外溶液,常被用于评价生物材料表面改性后是否发生生物活性的改变。SBF 和人体血浆离子浓度对比见表 1。在 SBF 中,材料表面碳酸羟基磷灰石层的形成速度及生成量是评估材料生物活性高低的重要参数。图 5 为碱热处理钛片在矿化液中浸泡 1,7,14 d 后的 SEM 形貌。在 SBF 矿化

液中矿化 1 d 后,碱热处理钛表面仍然可见典型的微米/亚微米多孔网络结构,未出现明显的磷灰石晶体形貌。矿化 7 d 后,碱热处理钛表面出现了大量的球形磷灰石晶体团簇,团簇大小在 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ 之间,相对比较均匀。矿化 14 d 后,相比于矿化 7 d 的样品,磷灰石晶体团簇进一步增多,出现了典型的蠕虫状细长晶体结构。由于材料在制备过程中形成了具有微纳米结构的微观形貌,并且具有一定的粗糙度,同时碱热处理使得钛表面带有部分负电荷,这些特征均促进了材料表面羟基磷灰石的团聚成核,钛表面的负电荷会吸附矿化液中带正电荷的 Ca^{2+} ,使得样品表面带一定量的正电荷,而正电荷又选择性吸附矿化液中的 PO_4^{3-} ,如此正负离子相互结合,随着时间的不断延长,离子浓度不断增加,最终在碱热处理钛表面团聚形成具有一定形状、大小的晶体。

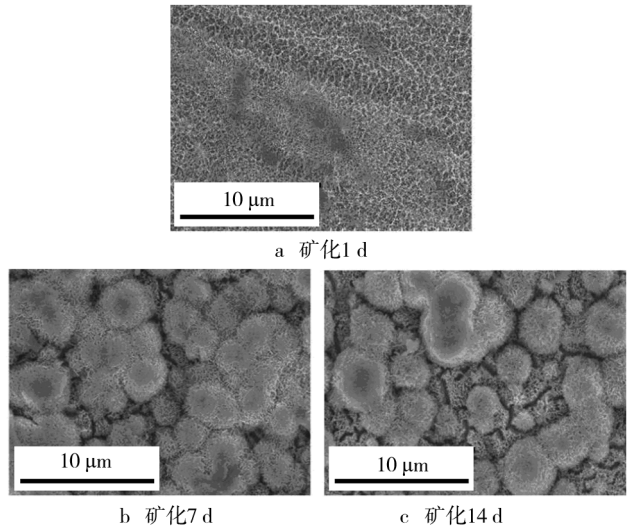


图 5 碱热处理的钛片在 SBF 中矿化后的 SEM 形貌
Fig.5 SEM of the surfaces of alkali heat treated titanium soaked in SBF

表 1 模拟体液和人体血浆离子浓度对比
Tab.1 The comparison of ion concentration in simulated body fluid and blood plasma

Solution	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	单位:mmol/L	
							HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	148.8	4.2	1.0	0.5
Blood plasma	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5

图 6 是碱热处理钛片在 SBF 中矿化 1,7,14 d 后的表面 XRD 分析结果。由图 6 可知,矿化 1 d 时没有明显的羟基磷灰石衍射峰出现,说明此时碱热处理的钛表面没有羟基磷灰石生成。矿化 7 d 和 14 d 后,碱热处理钛表面生成了(002)晶面和(110)晶面的羟基磷灰石晶体,并且 14 d 样品的羟基磷灰石数量要多

于 7 d 样品。谱图中(110)晶面($2\theta=32.5^\circ$)的衍射峰代替(002)晶面($2\theta=26.1^\circ$)的衍射峰而成为最高峰,这表明新形成的羟基磷灰石晶体沿(110)晶面方向择优生长。谱图中(002)晶面和(110)晶面的峰值较高,且衍射峰清晰,说明碱热处理钛表面的羟基磷灰石晶体生长得较好。

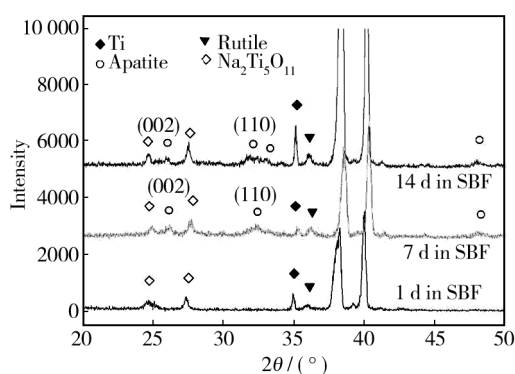


图6 碱热处理钛样品在 SBF 中仿生矿化后的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD spectrum of alkali heat treated titanium samples after immersion in SBF for 1 d, 7 d and 14 d

3 结论

1) 经过碱热处理, 钛片表面的形貌和结构均有显著变化, 表面生成了一层间隙在微米及亚微米级的多孔网状结构。此种结构明显地加强了钛片表面的亲水性, 将增强其对生物活性蛋白的吸附能力。

2) 碱热处理的钛片表面生成了一层含有部分金红石型 TiO_2 , 主要成分为碱性钛酸盐 ($\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$) 的涂层。

3) 多孔钛片表面具有良好的诱导形成羟基磷灰石的能力, 磷灰石的形成对成骨分化有一定的促进作用, 因此微纳多孔结构的构建对纯钛表面的生物活性有促进作用。

参考文献

- [1] LI D, FERGUSON S J, BEUTLER T, et al. Biomechanical Comparison of the Sandblasted and Acid-etched and the Machined and Acid-etched Titanium Surface for Dental Implants[J]. J Biomed Mater Res, 2002, 60: 325—332.
- [2] CHEN X. Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, 30(8): 839—851.
- [3] CAI K, RECHTENBACH A, HAO J, et al. Polysaccharide-Protein Surface Modification of Titanium via a Layer-by-Layer Technique: Characterization and Cell Behaviour Aspects[J]. Biomaterials, 2005, 26(30): 5960—5971.
- [4] XIONG Jian-yu, LI Yun-cang, WANG Xiao-jian, et al. Mechanical Properties and Bioactive Surface Modification via Alkali-heat Treatment of a Porous Ti-18Nb-4Sn Alloy for Biomedical Applications[J]. Acta Biomaterialia, 2008, 4

(6): 1963—1968.

- [5] 王少鹏, 李争显, 杜继红. 钛合金表面等离子喷涂涂层材料的研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(5): 93—97.
WANG Shao-peng, LI Zheng-xian, DU Ji-hong. Research Progress in Plasma Spray Coating Materials on the Titanium Alloy Substrates[J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 93—97.
- [6] 黄朝, 吴宇, 夏海滨, 等. 微波诱导羟基磷灰石/钛合金界面反应的研究[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 53—55, 74.
HUANG Zhao, WU Yu, XIA Hai-bin, et al. Study on Hydroxyapatite/Titanium Alloy Interface Reaction Induced by Microwave[J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 53—55, 74.
- [7] JONES J R. Review of Bioactive Glass: From Hensch to Hybrids[J]. Acta Biomaterialia, 2013, 9(1): 4457—4486.
- [8] NIAKAN A, RAMESH S, TAN C Y, et al. Characteristics of Sintered Bovine Hydroxyapatite[J]. Applied Mechanics & Materials, 2013, 372: 177—180.
- [9] 谭思民, 王帅星, 赵晴, 等. 水热时间对钛合金微弧氧化膜合成羟基磷灰石的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(3): 20—24.
TAN Si-min, WANG Shuai-xing, ZHAO Qing, et al. Effects of Hydrothermal Time on Hydroxyapatite Synthesis of Micro-arc Oxidized Titanium[J]. Surface Technology, 2014, 43(3): 20—24.
- [10] LEE B, DO Kim Y, SHIN J H, et al. Surface Modification by Alkali and Heat Treatments in Titanium Alloys[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2002, 61(3): 466—473.
- [11] RAWLINGS R D, WU J P, BOCCACCINI A R. Glass-ceramics: Their Production from Wastes—A Review[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(3): 733—761.
- [12] HAN Y, XU K. Photoexcited Formation of Bone Apatite-like Coatings on Micro-arc Oxidized Titanium[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2004, 71(4): 608—614.
- [13] 舒瑶, 李全利, 欧国敏, 等. 壳聚糖-肝素静电自组装多层膜在钛表面进行的生物化修饰[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2010, 14(21): 3832—3838.
SHU Y, LI Q L, OU G M, et al. Titanium Surface Modification with Chitosan-Heparin Multilayers Using Electrostatic Self-assembly Technique[J]. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2010, 14(21): 3832—3838.
- [14] OZASA K, NEMOTO S, LI Y, et al. Contact Angle and Biocompatibility of Sol-gel Prepared TiO_2 Thin Films for Their Use as Semiconductor-based Cell-viability Sensors[J]. Surface & Interface Analysis, 2008, 40(3/4): 579—583.

(下转第 67 页)

- 制[J]. 涂料工业, 2013, 43(7): 24—28.
- LI Jian-tao, HAN Bing-zheng. Development of Silica Aerogel and Hollow Glass Microspheres Based Heat-Insulating Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(7): 24—28.
- [45] 刘红霞, 陈松, 贾铭琳, 等. 疏水 SiO_2 气凝胶的常压制备及在建筑隔热涂料中的应用[J]. 涂料工业, 2011, 41(8): 64—67.
- LIU Hong-xia, CHEN Song, JIA Ming-lin, et al. Preparation of Hydrophobic SiO_2 Aerogel under Ambient Pressure and Its Application in Heat-Insulating Architectural Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2011, 41(8): 64—67.
- [46] 郭晓煜, 张光磊, 赵霄云, 等. 气凝胶在建筑节能领域的应用形式与效果[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(2): 444—449.
- GUO Xiao-yu, ZHANG Guang-lei, ZHAO Xiao-yun, et al. Forms and Effect of Aerogels as Insulation Materials in Building Energy-saving[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(2): 444—449.
- [47] 刘侃, 盛明爽, 张小红, 等. 隔热涂料分类及发展趋势[J]. 材料保护, 2011, 44(4): 14—18.
- LIU Kan, SHENG Ming-shuang, ZHANG Xiao-hong, et al. The Classification and Development Trend of Insulating Coatings[J]. Materials Protection, 2011, 44(4): 14—18.
- [48] 吴国坚, 金骏, 蔡玉斌. 隔热涂料的研究现状及发展趋势[J]. 建筑节能, 2011, 39(242): 56—58.
- WU Guo-jian, JIN Jun, CAI Yu-bin. Research Status and Development Trends of Thermal Insulation Coatings[J]. Building Energy Efficiency, 2011, 39(242): 56—58.
- [49] 刘成楼, 曹永久, 郭立群, 等. 薄层外墙纳米隔热涂料的研制[J]. 涂料技术与文摘, 2014, 35(7): 15—18.
- LIU Cheng-lou, CAO Yong-jiu, GUO Li-qun, et al. Preparation of Thin-film Nano-scale Thermal Insulation Coatings for Exterior Wall[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2014, 35(7): 15—18.
- [50] 李楚忠, 刘晓国. 水性透明隔热涂料中纳米ATO的分散技术[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 119—121.
- LI Chu-zhong, LIU Xiao-guo. Nano-ATO Particles Dispersed Technology in the Preparation of Water-based Transparent and Heat Insulating Coatings[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 119—121.
- [51] 肖军, 樊会涛, 周惠娣. 颜/填料分散工艺对环氧防热涂层性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 150—155.
- XIAO Jun, FAN Hui-tao, ZHOU Hui-di. Effect of Dispersing Technique of Fillers and Paints on the Properties of Epoxy Thermo-protective Coating[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 150—155.

(上接第44页)

- [11] 余煜玺, 李效东, 陈国明, 等. 含铝碳化硅纤维耐高温性能[J]. 硅酸盐学报, 2004(7): 812—815.
- YU Y X, LI X D, CHEN G M. High-temperature Resistance Properties of Silicon Carbide Fibers Containing Aluminum[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004(7): 812—815.
- [12] 陈思员, 姜贵庆, 俞继军, 等. 碳化硅材料被动氧化机理及转换温度分析[J]. 宇航材料工艺, 2009, 39(3): 21—24.
- CHEN Si-yuan, JIANG Gui-qing, YU Ji-jun. Passive Oxidation Mechanism and Transition Temperature of Silicon Carbide[J]. Aerospace Material & Technology, 2009, 39(3): 21—24.
- [13] 段曦东, 李文芳, 周珊, 等. 含铍碳化硅陶瓷先驱体聚铍碳硅烷的合成[J]. 功能材料, 2012, 43(12): 1647—1650.
- DUAN X D, LI W F, ZHOU S. Synthesis of Precursor of SiC Ceramic Containing Beryllium[J]. Functional Materials, 2012, 43(12): 1647—1650.
- [14] HUANG X Z, ZHOU S, CHENG Y. Synthesis and Ceramization of Polycarbosilane Containing Beryllium[J]. Journal of Central South University, 2014(1): 71—75.
- [15] 周珊. 含铍碳化硅陶瓷的制备及其电磁性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- ZHOU Shan. Synthesis of Silicon Carbide Containing Beryllium and the Research of Electromagnetic Performance[D]. Changsha: Central South University, 2014.

(上接第60页)

- [15] RANELLA A, BARBEROGLU M, BAKOGIANNI S, et al. Tuning Cell Adhesion by Controlling the Roughness and Wettability of 3D Micro/Nano Silicon Structures. [J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(7): 2711—2720.
- [16] BUSER D, BROGGINI N, WIELAND M, et al. Enhanced Bone Apposition to a Chemically Modified SLA Titanium Surface[J]. J Dent Res, 2004, 83(7): 529—533.
- [17] ELLINGSEN J E, JOHANSSON C B, WENNERBERG A, et al. Improved Retention and Bone-implant Contact with Fluoride-modified Titanium Implants[J]. Int J Oral Maxillofac Implants, 2004, 19(5): 65—66.
- [18] SHALABI M M, GORTEMAKER A, JANSEN J A, et al. Implant Surface Roughness and Bone Healing: a Systematic Review[J]. J Dent Res, 2006, 85(6): 496—500.