

# 等离子喷涂 $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$ 复合涂层的结构及 体外生物矿化能力

彭超, 赵晓兵

(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** **目的** 等离子喷涂  $\text{TiO}_2$  涂层是生物惰性材料, 不能与骨组织很好地结合, 制备  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  复合涂层以提高氧化钛涂层的体外生物矿化能力。 **方法** 利用等离子喷涂技术在医用 Ti 合金表面制备  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  复合涂层。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和拉曼光谱仪 (Raman) 对复合涂层的微观结构进行表征, 利用接触角仪、三维轮廓仪和电化学工作站考察复合涂层的接触角、表面粗糙度和耐腐蚀性能。采用模拟体液 (SBF) 浸泡实验考察复合涂层的体外矿化能力。 **结果**  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-20\%CaF}_2$  涂层主要由金红石型  $\text{TiO}_2$  构成, 其中含有少量的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  成分。20% $\text{CaF}_2$  的掺杂会促进金红石型  $\text{TiO}_2$  的形成。 $\text{CaF}_2$  的加入可改变  $\text{TiO}_2$  涂层的表面形貌, 表面粗糙度  $R_a$  从  $4.96\text{ }\mu\text{m}$  降低至  $0.94\text{ }\mu\text{m}$ , 亲水性也得到增强。 $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  复合涂层在 SBF 中的耐腐蚀性能也较  $\text{TiO}_2$  涂层有所提高。经 SBF 浸泡 28 d 后,  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  复合涂层表面可沉积类骨磷灰石, 显示了较好的体外矿化能力, 而  $\text{TiO}_2$  涂层则无此能力。 **结论**  $\text{CaF}_2$  的掺杂可使  $\text{TiO}_2$  涂层的表面粗糙度下降, 亲水性增强, 耐腐蚀性增强。体外矿化实验结果表明,  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  复合涂层表面可沉积类骨磷灰石, 显示了较好的生物活性。

**关键词:** 等离子喷涂; 复合涂层; 植入体; 矿化; 表面形貌; 生物学

**中图分类号:** TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)03-0127-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.03.022

## Microstructures and In vitro Biomineralization Ability of Plasma-sprayed $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$ Composite Coatings

PENG Chao, ZHAO Xiao-bing

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, china)

**ABSTRACT:** Titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) coating is a bioinert material and cannot induce new bone formation at the implant surface. The work aims to enhance in-vitro biomineralization ability of  $\text{TiO}_2$  coating by preparing  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  composite coating.  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  composite coating was deposited on medical titanium alloy by taking advantage of plasma spraying technology. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and Raman spectrometer were used to characterize microstructure of the composite coating. Contact angle, surface roughness and corrosion resistance of the coating were measured by contact angle meter, surface profiler and electrochemical workstation, respectively. Simulated body fluid (SBF) immersion test was performed to evaluate in-vitro biomineralization ability of the coating. Phase composition of the coating was mainly rutile,

收稿日期: 2016-12-06; 修订日期: 2016-12-29

Received: 2016-12-06; Revised: 2016-12-29

作者简介: 彭超 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

**Biography:** PENG Chao (1991—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 赵晓兵 (1975—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为生物材料、表面工程。

**Corresponding author:** ZHAO Xiao-bing (1975—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: biomaterials, surface engineering.

including few anatase. The doping of 20wt%  $\text{CaF}_2$  could promote formation of rutile  $\text{TiO}_2$ . The addition of  $\text{CaF}_2$  could change surface morphology of the  $\text{TiO}_2$  coating, reduce surface roughness ( $R_a$ ) from  $4.96\ \mu\text{m}$  to  $0.94\ \mu\text{m}$ , and enhance hydrophily. Corrosion resistance of the  $\text{TiO}_2$ - $\text{CaF}_2$  composite coating in SBF was higher than that of  $\text{TiO}_2$  coating. After being immersed in SBF for 28 days, the surface of  $\text{TiO}_2$ - $\text{CaF}_2$  composite coating could induce the bone-like apatite while exhibiting excellent in-vitro biomineralization ability while the  $\text{TiO}_2$  coating could not. The addition of  $\text{CaF}_2$  can decrease the surface roughness of  $\text{TiO}_2$  coating, and enhance the hydrophilicity and corrosion resistance. The bone-like apatite can deposit on the surface of  $\text{TiO}_2$ - $\text{CaF}_2$  composite coating, exhibiting excellent in-vitro biomineralization ability.

**KEY WORDS:** plasma spraying; composite coating; implants; mineralization; surface morphology; biology

钛及其合金具有较好的力学性能和生物相容性, 作为骨替换材料已广泛用于临床中<sup>[1]</sup>。钛及其合金表面制备的  $\text{TiO}_2$  涂层也表现出了优异的生物相容性和更好的机械性能<sup>[2]</sup>。但是钛合金和  $\text{TiO}_2$  涂层都是生物惰性材料, 很难在植入后直接与骨组织结合<sup>[3]</sup>, 向  $\text{TiO}_2$  涂层中引进生物活性材料(例如 HA、磷酸钙、硅酸钙等)能有效地提升植入体的生物学性能<sup>[4-6]</sup>。 $\text{CaF}_2$  是萤石的主要成分, 作为自润滑性添加物被广泛应用于生物学材料中<sup>[7-9]</sup>。氟离子可以防治龋齿, 增加骨细胞的增殖和分化<sup>[10]</sup>, 并能促进磷灰石的形成与稳定, 提高骨基质的稳定性<sup>[11-13]</sup>。钙元素作为人骨与牙齿的主要矿物成分, 能促进细胞和蛋白的吸附, 激活体内与骨生长有关的一些基因, 进而促进与骨组织的结合<sup>[14]</sup>。因此,  $\text{CaF}_2$  作为不稳定氟化物和钙离子的集合体, 在整形外科和牙科植入体中有较好的应用前景。有研究表明, 向三钙硅酸盐中添加  $\text{CaF}_2$  会诱导模拟体液(SBF)浸泡实验中磷灰石的形成<sup>[15]</sup>。以等离子电解氧化法制备的  $\text{TiO}_2$ - $\text{CaF}_2$  复合涂层, 拥有诱导含氟羟基磷灰石在其表面形成的能力<sup>[16]</sup>。

等离子喷涂(APS)是利用等离子枪产生直流电弧, 将涂层材料加热熔融后, 高速喷射到金属表面而形成涂层。该方法能制备厚度为  $50\sim 400\ \mu\text{m}$  的涂层, 可实现对种植体局部或整体喷涂。而且等离子喷涂工艺较稳定, 操作简单, 设备容量很大, 输出功率大, 粉末飞行速度高, 沉积效率高, 可实现连续生产。等离子喷涂在杂化结构涂层制备上有优势: 涂层具有微米级别的粗糙度, 微米结构中还可镶嵌纳米结构。研究证明, 等离子喷涂涂层所具有的微米级别粗糙结构, 有利于促进自然骨和植入体形成机械锁合, 防止植入体滑移<sup>[17-19]</sup>。该技术是目前在生物医用领域得到商业化的为数不多的表面技术之一, 等离子喷涂羟基磷灰石人工关节植入体和种植牙在临床上得到了广泛的应用。体内研究发现: 等离子喷涂 HA 涂层种植体可促进早期骨愈合, 加快其周围的新骨生长, 增加骨接触率及界面结合强度<sup>[20]</sup>。

本文采用等离子喷涂技术制备  $\text{TiO}_2$ - $\text{CaF}_2$  复合涂

层来改善  $\text{TiO}_2$  涂层的生物学性能, 并对其微观结构和体外矿化能力进行考察。

## 1 实验

### 1.1 原料

选用  $\text{CaF}_2$  粉(镇江市化剂厂有限公司)和  $\text{TiO}_2$  粉(P25, Degussa, Germany)作为喷涂原料。喷涂粉的制备如下:  $\text{TiO}_2$  和  $\text{CaF}_2$  粉末按质量比为 80:20 进行称量, 将 50 g 混合粉放入球磨罐中, 球料的质量比为 1.5:1, 其中大中小球磨珠以 1:2:4 的比例称量。最后加入 5%(质量分数)的 PVA 溶液约 20 mL 和少量蒸馏水, 用玻璃棒搅拌均匀至黏稠状, 最后把球磨罐置于球磨机中进行混料(转速 380 r/min, 时间 120 min)。采用相同方法制备  $\text{TiO}_2$  喷涂粉。

### 1.2 涂层制备

涂层基体为尺寸  $10\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 1\ \text{mm}$  的钛合金(Ti-6Al-4V)。先采用棕刚玉砂(46 目)对基体表面进行喷砂粗化处理, 然后使用美国 Sulzer Metco 公司生产的 Sulzer Metco 9M 型大气等离子喷涂设备, 在基体表面制备  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$ - $\text{CaF}_2$  复合涂层。喷涂工艺参数: 氩气流量为 40slpm, 氢气流量为 12slpm, 喷涂功率为 40 kW, 喷涂距离为 100 mm, 送粉率为 30 g/min。

### 1.3 组成和结构表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku, D/max 2500PC)分析粉末和涂层的物相组成。测试参数: Cu 靶 Ka 辐射, 特征波长  $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ , 衍射角( $2\theta$ )的扫描速度为  $0.02\ (^{\circ})/\text{s}$ , 扫描范围为  $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ , 电流为 100 mA, 电压为 40 kV。采用拉曼光谱仪(Raman, 法国 HORIBA Jobin Yvon, LabRAM HR Evolution)分析涂层表面物相组成。采用场发射扫描电镜(FESEM, 德国 Zeiss, SUPRA55)对涂层的表面进行观察。

## 1.4 粗糙度和接触角测试

采用三维光学表面轮廓仪(德国 BRUKER, Contour GT)测量涂层表面粗糙度。采用接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司, JC2000DI)测试超纯水在涂层表面的接触角。

## 1.5 电化学测试

采用 Autolab 电化学工作站(瑞士万通, PGSTAT 302N)测试涂层在模拟体液(SBF)中的动电位扫描极化曲线, 研究涂层的耐腐蚀性能。实验采用三电极体系, 以样品为工作电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极为参比电极, Pt 为辅助电极, 在室温下测量涂层在模拟体液(SBF)中的极化曲线, 扫描速率为  $5 \text{ mV/s}$ 。模拟体液(SBF)中离子浓度和人体中血液离子浓度相近<sup>[21]</sup>。

## 1.6 模拟体液浸泡实验

采用体外模拟体液浸泡法考察涂层的体外生物矿化能力。涂层先使用乙醇、去离子水超声清洗干净, 晾干。再置于塑胶瓶中, 加入  $20 \text{ mL}$  模拟体液(SBF), 放入  $36.5^\circ\text{C}$  恒温培养箱中培养一段时间, 取出清洗干燥。最后观察涂层表面有无白色新物质的生成, 评价涂层的体外生物矿化能力。

# 2 结果与分析

## 2.1 物相和形貌分析

图 1 和图 2 分别是  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  粉末和涂层的 XRD 图谱。由图 1 和图 2 可知,  $\text{TiO}_2$  粉末的相组成为锐钛矿相和少量金红石相。经过大气等离子喷涂后, 大部分锐钛矿相转变成金红石相, 涂层由金红石相和少量锐钛矿相组成<sup>[22-23]</sup>。 $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  涂层的特征峰相对于纯  $\text{TiO}_2$  涂层中变弱, 并向低角度偏移, 但是没有出现粉末中  $\text{CaF}_2$  相所对应的特征峰。这可能是由于  $\text{TiO}_2$  晶格中掺入了比  $\text{Ti}^{4+}$  半径大的  $\text{Ca}^{2+}$ , 造成晶格常数变大<sup>[24]</sup>。图 3 是  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  涂层的

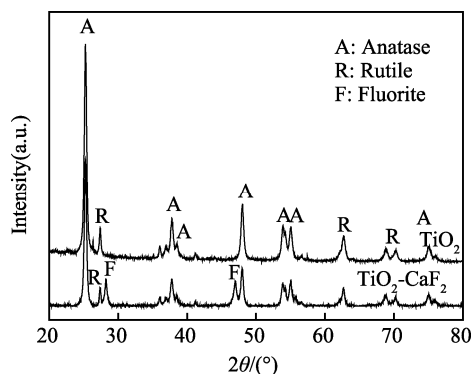


图 1  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  粉末的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of the  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  powders

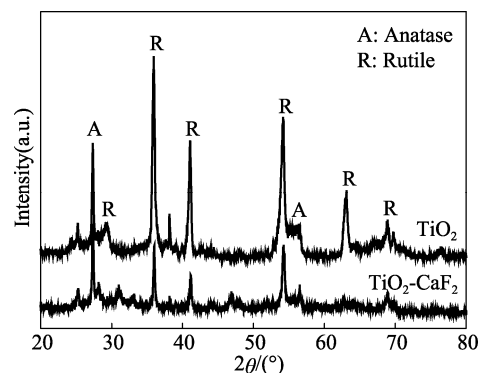


图 2  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  复合涂层的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of the  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  coatings

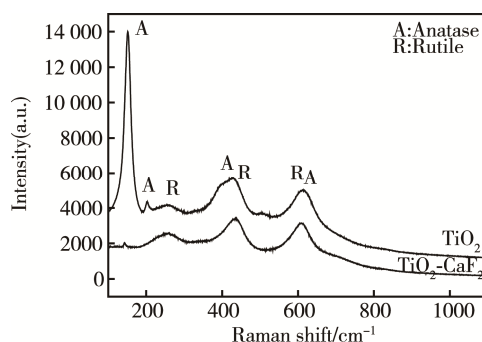


图 3  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  涂层的拉曼光谱图  
Fig.3 Raman spectra of the  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  coatings

拉曼光谱图。 $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  复合涂层比纯  $\text{TiO}_2$  涂层在  $100 \text{ cm}^{-1}$  附近的峰值出现了明显的变弱。这说明掺入了  $\text{CaF}_2$  后的涂层中,  $\text{TiO}_2$  的锐钛矿晶型含量明显减少, 并向金红石型转变。

$\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  涂层表面的 SEM 照片如图 4 所示。氧化钛涂层具有典型的等离子喷涂涂层的表面形貌, 其表面含有气孔, 由熔融与少量未熔融熔滴组成。而掺杂了  $\text{CaF}_2$  的涂层表面出现了特殊的块状形貌, 这可能是因为  $\text{CaF}_2$  作为助熔剂, 与  $\text{TiO}_2$  形成了新的低共熔物<sup>[25]</sup>, 而这种块状形貌可能是低共熔物的晶粒。

## 2.2 表面粗糙度和润湿性

图 5 为  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  涂层的表面粗糙度。从图 5 可知,  $\text{TiO}_2$  涂层的表面粗糙度为  $4.96 \mu\text{m}$  左右, 高于  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  涂层的  $0.94 \mu\text{m}$ 。同时从图 4 中可以看出,  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  涂层中形成了低共熔物晶粒, 未出现明显裂缝, 而  $\text{TiO}_2$  涂层中的裂缝明显较多, 因此  $\text{TiO}_2$  涂层的表面粗糙度较高。

图 6 为  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  涂层的接触角。有研究表明, 涂层的表面形貌和化学组成会影响涂层的润湿性<sup>[26-27]</sup>。由图 6 可知,  $\text{TiO}_2$  具有良好的亲水性, 而掺入了  $\text{CaF}_2$  后的涂层的亲水性得到了更大的提升。这是因为  $\text{CaF}_2$  是较强的表面活性物质, 降低了表面活化能, 有利于表面水分子的扩散<sup>[28]</sup>。

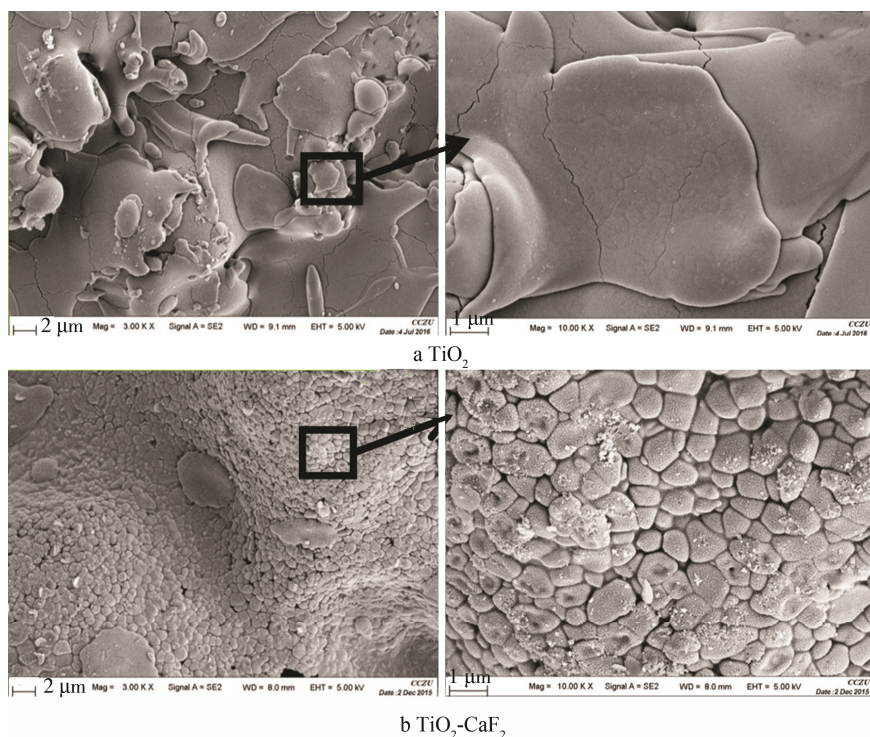
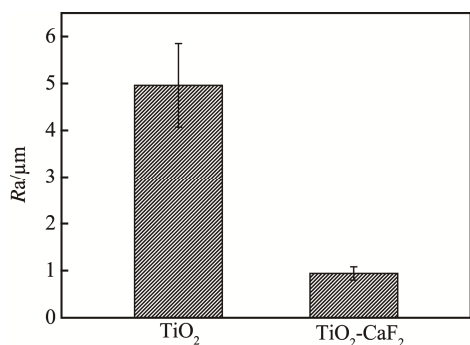
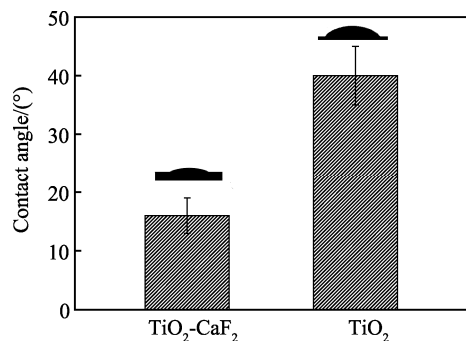


图4 涂层表面 SEM 照片

Fig.4 SEM images of the coatings: (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$ 图5  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  涂层的表面粗糙度Fig.5 Surface roughness of the  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  coatings图6  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  涂层的接触角Fig.6 Contact angle of the  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  coatings

## 2.3 耐腐蚀性能

$\text{TiO}_2$  具有较高的化学稳定性和较好的生物相容性<sup>[29—33]</sup>。在生物植入体应用条件下,  $\text{TiO}_2$  具有良好的耐腐蚀性, 可以阻止金属植入体材料的离子释放<sup>[34]</sup>。

研究表明, 植入体材料的耐腐蚀性能影响其生物相容性, 是评价生物学性能的重要指标<sup>[35]</sup>。表 1 和图 7 分别是  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  复合涂层在模拟体液 (SBF) 中的腐蚀数据和极化曲线。从图 7 与表 1 可以看出, 掺入  $\text{CaF}_2$  后, 涂层的耐腐蚀性能得到了显著提高。

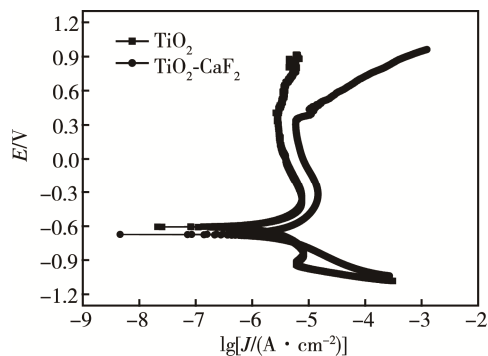
图7  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  涂层在模拟体液 (SBF) 中的极化曲线Fig.7 Potentiodynamic polarization curves of the  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  coatings in SBF

表 1  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  涂层在模拟体液中的腐蚀数据  
Tab.1  $E_{\text{corr}}$ ,  $I_{\text{corr}}$ , and corrosion rate values determined from the potentiodynamic polarization curves of the coatings obtained in SBF

涂层	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$
$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	16.9580	6.8729
$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	-606.72	-499.49
$R/(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$	0.341 15	0.079 86



这是因为  $\text{CaF}_2$  的相对介电常数小于  $\text{TiO}_2$ , 相对介电常数越小的物质, 其绝缘性能越好,  $\text{CaF}_2$  的掺入使复合涂层表面变得更加致密, 能更有效地阻止模拟体液的侵蚀<sup>[36]</sup>。

## 2.4 体外生物矿化能力

图 8 为浸泡模拟体液 (SBF) 28 d 后的 SEM 照片。从图 4 和图 8 可以看出, 在  $\text{TiO}_2$  涂层表面未发

现生长出新的物质, 而  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  涂层浸泡四周后的表面出现了三维网状的白色物质, 它们像蜂窝状一样厚实致密地覆盖在涂层表面。有研究表明,  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  复合涂层在 SBF 中浸泡 28 d 后, 表面会有高度有序的 FHA 沉积<sup>[16]</sup>。结果表明,  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  涂层拥有着较好的体外矿化能力。这是因为钙元素能促进与骨组织的结合, 同时氟离子能促进磷灰石的形成与稳定。

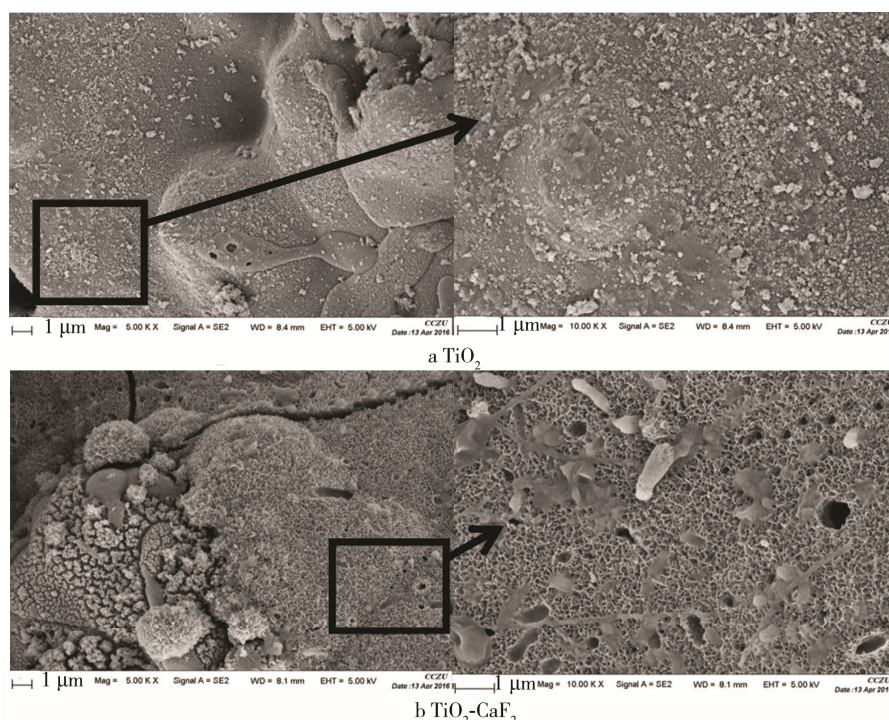


图 8 涂层经 SBF 浸泡 28 d 后表面 SEM 照片

Fig.8 SEM images of the coatings after immersion in SBF for 28 days: (a)  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$

## 3 结论

在医用钛合金表面利用大气等离子喷涂技术制备了  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  复合涂层。 $\text{CaF}_2$  可掺入到  $\text{TiO}_2$  晶格中, 并在一定程度上促进  $\text{TiO}_2$  晶型从锐钛矿型转变为金红石型。 $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  复合涂层的表面粗糙度为微米级别, 并具有更优良的亲水性, 在 SBF 中的耐腐蚀性能也得到了提高。体外 SBF 浸泡实验说明,  $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  复合涂层比纯  $\text{TiO}_2$  涂层具有更好的体外生物矿化能力。 $\text{TiO}_2\text{-CaF}_2$  涂层有望成为一种潜在的牙科和整形外科医用涂层材料。

### 参考文献:

- [1] ZHAO Xiao-bing, LIU Xuan-yong, DING Chuan-xian. Acid-induced Bioactive Titania Surface[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2005, 75(4): 888—894.
- [2] LIU Xuan-yong, DING Chuan-xian. Plasma Sprayed Wollastonite/ $\text{TiO}_2$  Composite Coatings on Titanium Alloys[J]. Biomaterials, 2002, 23(20): 4065.
- [3] BIAN Yu-rong, WANG Xiao-hong, HU Zhi-yu. Synthesis of Mesoporous Titania Thin Films by a Simple Route at Low-temperature Via Plasma Treatment[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(11): 4088—4096.
- [4] LEE J H, KIM H E, KOH Y H. Highly Porous Titanium (Ti) Scaffolds with Bioactive Microporous Hydroxyapatite/ $\text{TiO}_2$  Hybrid Coating Layer[J]. Materials Letters, 2009, 63(23): 1995—1998.
- [5] ZHAO Quan-ming, CHENG Li, LIU Zhong-tang, et al. Surface Characteristics of Zinc- $\text{TiO}_2$  Coatings Prepared via Micro-arc Oxidation[J]. Composite Interfaces, 2014, 21(6): 585—593.
- [6] LIU Xuan-yong, DING Chuan-xian. Plasma Sprayed Wollastonite/ $\text{TiO}_2$  Composite Coatings on Titanium Alloys[J]. Biomaterials, 2002, 23(20): 4065.
- [7] AUBRY P, BENSALAH A, GREDIN P, et al. Synthesis and Optical Characterizations of Undoped and Rare-earth-doped  $\text{CaF}_2$  Nanoparticles[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(8): 2636—2644.
- [8] WANG Li-bo, WANG Bo, WANG Xiao-bo, et al. Tribo-

- logical Investigations of  $\text{CaF}_2$  Nanocrystals as Grease Additives[J]. *Tribology International*, 2007, 40(7): 1179—1185.
- [9] XU H H, MOREAU J L, SUN L, et al. Strength and Fluoride Release Characteristics of a Calcium Fluoride Based Dental Nanocomposite[J]. *Biomaterials*, 2008, 29(32): 4261.
- [10] YANG Liang, PEREZAMODIO S, BARRÈREDE GROOT F Y, et al. The Effects of Inorganic Additives to Calcium Phosphate on In-vitro Behavior of Osteoblasts and Osteoclasts[J]. *Biomaterials*, 2010, 31(11): 2976—2989.
- [11] SUN L, CHOW L C. Preparation and Properties of Nano-sized Calcium Fluoride for Dental Applications[J]. *Dental Materials*, 2008, 24(1): 111.
- [12] TATEVOSSIAN A. Distribution and Kinetics of Fluoride Ions in the Free Aqueous and Residual Phases of Human Dental Plaque[J]. *Archives of Oral Biology*, 1978, 23(10): 893.
- [13] MORENO E C, KRESAK M, ZAHRADNIK R T. Fluoridated Hydroxyapatite Solubility and Caries Formation[J]. *Nature*, 1974, 247(5435): 645.
- [14] KAVANAGH J P. Physicochemical Aspects of Urocrystallization and Stone Formation[M]. London: Springer, 2011: 17—30.
- [15] QING Lin, LI Yan-bao, LAN Xiang-hui, et al. The Apatite Formation Ability of  $\text{CaF}_2$  Doping Tricalcium Silicates in Simulated Body Fluid[J]. *Biomedical Materials*, 2009, 4(4): 4037—4046.
- [16] PENG Tian, HU Hong-jie, WANG Hong, et al.  $\text{TiO}_2/\text{CaF}_2$  Composite Coating on Titanium for Biomedical Application[J]. *Materials Letters*, 2014, 117(1): 98—100.
- [17] KIM M J, CHOI M U, KIM C W. Activation of Phospholipase D1 by Surface Roughness of Titanium in MG63 Osteoblast-like Cell[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(32): 5502.
- [18] DELIGIANNI D, KATSALA N, LADAS S, et al. Effect of Surface Roughness of the Titanium Alloy Ti-6Al-4V on Human Bone Marrow Cell Response and on Protein Adsorption[J]. *Biomaterials*, 2001, 22(11): 1241—1251.
- [19] LÜTHEN F, LANGE R, BECKER P, et al. The Influence of Surface Roughness of Titanium on Beta1- and Beta3-integrin Adhesion and the Organization of Fibronectin in Human Osteoblastic Cells[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(15): 2423—2440.
- [20] DING Chuan-xian, LIU Xuan-yong, WANG Guo-cheng. Research Progress in Plasma Sprayed Nanostructured Zirconia Coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2009, 22(5): 1—165.
- [21] KOKUBO T, TAKADAMA H. How Useful is SBF in Predicting in Vivo Bone Bioactivity[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(15): 2907.
- [22] YANG Guan-jun, LI Chang-jiu, HAN Feng, et al. Microstructure and Photocatalytic Performance of High Velocity Oxy-fuel Sprayed  $\text{TiO}_2$  Coatings[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 466(1/2): 81—85.
- [23] MATSUSAKA S, OHMORI A, TOKI Y. Fabrication and Properties of  $\text{TiO}_2$  Photo-catalytic Coatings by Thermal Spraying with  $\text{TiO}_2$ -Al Agglomerated Powder[J]. *Journal of High Temperature Society*, 2001, 27(4): 274—279.
- [24] LI Fan-xiu, LU Xiao-hua, MEI Ping. Progress in Research on Effects of Metal Ion Dopants on Crystal Phase Transformation of  $\text{TiO}_2$ [J]. *Materials Review*, 2006, 20(9): 13—16.
- [25] LI Yu-ping, XU Xiao-wei, WANG Bi-yan, et al. Research on the Fluxed Effect of LiF and  $\text{B}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of University of Science & Technology Beijing*, 2002, 24(2): 200—202.
- [26] GAO Xue-feng, LEI Jiang. Water-repellant Legs of Water Striders[J]. *Nature*, 2004, 432(7013): 36.
- [27] BARTHLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1—8.
- [28] LI Guang-sen, JIN Ming-fang, WEI Guo, et al. On Wettability of Binding Phase in Fluorine-bearing Sinter[J]. *Iron & Steel*, 2007(8): 12—16.
- [29] NIE X, LEYLAND A, MATTHEWS A. Deposition of Layered Bioceramic Hydroxyapatite/ $\text{TiO}_2$  Coatings on Titanium Alloys Using a Hybrid Technique of Micro-arc Oxidation and Electrophoresis[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2000, 125(1): 407—414.
- [30] SHABALOVSKAYA S A. On the Nature of the Biocompatibility and on Medical Applications of NiTi Shape Memory and Superelastic Alloys[J]. *Bio-medical Materials and Engineering*, 1996, 6(4): 267—289.
- [31] TAN L, CRONE W C. Surface Characterization of NiTi Modified by Plasma Source Ion Implantation[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(18): 4449—4460.
- [32] MÄNDL S, SADER R, THORWARTH G, et al. Investigation on Plasma Immersion Ion Implantation Treated Medical Implants[J]. *Biomolecular Engineering*, 2002, 19(6): 129—132.
- [33] LACKNER J M, WALDHAUSER W, EBNER R. Large-area High-rate Pulsed Laser Deposition of Smooth  $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$  Coatings at Room Temperature—Mechanical and Tribological Properties[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2004, 188/189(188): 519—524.
- [34] LIU Jing-xiao, YANG Da-zhi, SHI Fei, et al. Sol-Gel Deposited  $\text{TiO}_2$  Film on NiTi Surgical Alloy for Biocompatibility Improvement[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 429(1/2): 225—230.
- [35] ZAVERI N, MAHAPATRA M, DECEUSTER A, et al. Corrosion Resistance of Pulsed Laser-treated Ti-6Al-4V Implant in Simulated Biofluids[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(15): 5022—5032.
- [36] WU Jian-feng. Research on Composite Film Electrode Prepared by Mixing the  $\text{TiO}_2$  Sol and ZnO Sol[J]. *Journal of Ceramics*, 2011(3): 45—66.