

钛合金表面激光熔覆制备羟基磷灰石 生物陶瓷涂层的研究现状

王迎春¹, 赵素², 祁丽霞¹, 耿铁¹, 邓琦林³, 张世兴¹, 郑玉峰¹

(1.河南工业大学, 郑州 450000; 2.上海电机学院, 上海 201306;
3.上海交通大学, 上海 200032)

摘 要: 利用激光熔覆技术在医用钛金属表面制备生物活性陶瓷羟基磷灰石 (HAP) 涂层, 是近年来世界各国生物医用植入材料及相关领域的研究热点之一。首先简要概括了 HAP 生物陶瓷涂层材料的特点与意义, 介绍了医用钛金属材料与生物陶瓷材料的历史发展与特点, 指出了已有技术制备的生物陶瓷涂层在制备与应用中存在的优缺点, 介绍了激光熔覆制备生物陶瓷涂层的特点与优点。综述了国内外钛及钛合金表面激光熔覆制备 HAP 生物陶瓷涂层、激光快速成形生物陶瓷涂层及相关材料的研究特点、现状与进展。重点介绍了激光熔覆不同成分原材料、添加稀土成分与不同波长激光制备生物陶瓷涂层的机理, 及激光熔覆制备生物陶瓷涂层的特点与优缺点。激光熔覆制备生物陶瓷涂层及相关材料是一个多学科交叉的研究领域, 通过对钛合金的激光表面改性, 激光熔覆制备生物陶瓷涂层在理论研究与临床应用上具有广阔的前景。最后对激光熔覆工艺制备合成 HAP 生物陶瓷涂层未来的研究方向进行了讨论与展望。

关键词: 钛合金; 激光熔覆; 表面改性; 羟基磷灰石; 生物医用材料

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)09-0021-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.09.003

Laser Cladding Fabrication of Hydroxyapatite Bioceramic Coatings on Ti Alloy

WANG Ying-chun¹, ZHAO Su², QI Li-xia¹, GENG Tie¹, DENG Qi-lin³,
ZHANG Shi-xing¹, ZHENG Yu-feng¹

(1.Henan University of Technology, Zhengzhou 450000, China; 2.Shanghai Dianji University,
Shanghai 201306, China; 3.Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200032, China)

ABSTRACT: Laser cladding fabrication of hydroxyapatite (HAP) bioceramic coatings on titanium has become one of the research hotspots in the field of biomedical implant materials and relevant fields worldwide in recent years. Firstly, characteristics and meanings of HAP bioceramic coatings were summarized; historical development and characteristics of biomedical titanium metal and bioceramic were introduced; advantages and disadvantages of bioceramic coatings fabricated by adopting existing technologies in preparation and application were pointed out; and features and merits of the bioceramic coatings fabricated by

收稿日期: 2017-03-04; 修订日期: 2017-07-29

Received: 2017-03-04; **Revised:** 2017-07-29

基金项目: 国家重大科技专项 (2012ZX04010-091); 国家自然科学基金 (51201060, 51375143, 51775169, U1404516); 江苏省扬州市江雁学者计划; 河南工业大学高层次人才基金及基础研究重点项目 (2012BS016, 2014YWQQ07); 河南省教育厅自然科学基金项目 (20125123)

Fund: Supported by the National Major Project of Science and Technology (2012ZX04010-091); National Natural Science Foundation of China (51201060, 51375143, 51775169, U1404516); Jiangyan Scholar of Yangzhong City in Jiangsu; Doctoral and University Key Teacher of Henan University of Technology (2012BS016, 2014YWQQ07); Natural Science Foundation of Henan Education Commission (20125123)

作者简介: 王迎春 (1974—), 女, 博士后, 副教授, 主要研究方向为表面工程与金属基复合材料。

Biography: WANG Ying-chun (1974—), Female, Post-doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering and metal composite materials.

laser cladding were introduced. In addition, research features, current situation and progress were reviewed for HAP bioceramic coating, laser rapid forming bioceramic coating and relevant materials fabricated by laser cladding on Ti alloy at home and abroad. Features as well as merits and demerits were emphatically introduced for laser cladding of different raw materials, fabrication mechanism of bioceramic coatings with rare earth at different wavelength, and laser cladding fabrication of bioceramic coatings. Laser cladding fabrication of bioceramic coatings and relevant materials is a research field involving multi-crossed disciplines. Based upon laser surface modification of titanium alloys, laser cladding fabrication of bioceramic coating has broad prospect in terms of theory research and clinical usage. Future research fields of HAP bioceramic coatings being fabricated and synthesized by laser cladding process were discussed and prospected.

KEY WORDS: titanium alloy; laser cladding; surface modification; hydroxyl apatite; biomedical materials

生物医用金属材料是应用最早、目前临床用量最大的生物材料之一,这类材料具有良好的机械性能和抗腐蚀性能,广泛应用于人体硬组织的修复或替代,如口腔科牙种植体、人体骨植入体、骨折接骨板、内固定支架、螺钉、人工关节、人工椎体等。经过大量长期的临床实例与研究表明,目前临床应用的生物医用金属材料主要有不锈钢、钴基合金和钛基合金等3大类^[1-2]。医用不锈钢耐腐蚀,但是力学性能和弹性模量与硬组织差别大,植入人体后容易发生植入体的失效。医用钴基金属材料具有优良的力学性能,耐磨性和耐蚀性好,但组成元素中钴、镍等金属离子的释放容易引起细胞和组织坏死。大量的研究与临床应用发现,与不锈钢和钴基合金相比,钛合金的弹性模量与骨最接近。此外,钛合金具有更高的比强度、更良好的生物相容性以及生理环境下具有更优良的抗腐蚀性能,近年来在医疗实践与临床上取得越来越广泛的应用^[3]。但是钛和钛合金是生物惰性材料,缺乏生物活性,在生物体内与周围骨组织之间主要形成机械嵌合,不能形成骨性结合,在体内容易发生松动失效^[4]。

近几十年来,医用生物陶瓷是世界各国极为重视、大力推进、蓬勃发展的生物材料之一。生物活性陶瓷羟基磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 简称为 HA 或 HAP),是磷酸钙生物陶瓷中的明星产品^[5],但生物陶瓷(移动)材料自身质地较脆、强度低、韧性差,限制了它在骨承载部位的应用^[6]。在机械承载好的医用钛及钛合金表面制备具有良好生物活性的生物陶瓷涂层,可以综合金属材料及生物陶瓷材料各自的优越性,是目前硬组织领域的研究热点^[7-8]。

自20世纪90年代初期以来,由于激光熔覆技术具有一些独特的优点,国内外许多研究者开始关注利用激光熔覆制备包含 HAP 的生物活性陶瓷涂层。激光熔覆制备生物陶瓷涂层的优点为:涂层与基体的结合为冶金结合,同时在快速凝固条件下制备的生物陶瓷涂层的组织晶粒细小,与活体硬组织的近似程度较高^[9-10]。随着激光设备及激光表面加工工艺技术的创新与发展,在钛合金基材表面已不再仅仅进行传统的耐磨、耐蚀、耐高温、热障、抗氧化等功能性涂层的研究,人们正在利用激光熔覆技术向直接制造钛合金

零部件迈进(激光快速成型, Laser rapid forming, LRF)^[11-12]。在生物陶瓷涂层领域,人们也对 LRF 制备生物陶瓷涂层进行了尝试与研究。本文概括了生物陶瓷涂层材料的特点与意义,概括了国内外激光熔覆制备生物涂层以及激光快速成形技术制备生物陶瓷涂层及相关材料的研究进展,并对其研究方向进行了展望。

1 生物陶瓷涂层材料的特点与意义

钛在地壳中分布十分广泛,钛含量约占地壳质量的4.1%,全世界储量约有34亿吨,在所有金属中居第10位,在结构材料金属中仅次于Al、Fe、Mg,位居第4位^[13]。钛的储量比常见金属Cu、Pb、Zn储量的总和还多,也就是说稀有金属钛并不稀有^[14]。我国钛资源丰富,储量为世界第一。

从20世纪40年代开始,Bothe等研究者将钛、不锈钢和Co-Cr合金植入鼠的股骨中,动物体内植入试验发现,钛与自然骨之间不产生任何不良的组织反应^[15]。在随后的50年代,Leventhal课题组与Beder课题组先后在动物体内植入试验中发现,钛具有优良生物相容性和生物活性^[16-17]。20世纪50年代,不锈钢及Co-Cr合金已经发展的相当成熟,直到60年代,瑞典学者Branemark开始将钛金属用作口腔牙种植体后,钛及其合金作为口腔与外科植入材料才开始得到广泛应用^[18-19]。目前为止,世界各国医疗机构、科研机构、医械公司及相关科研人员进行了大量的相关研究和大量的临床治疗实例,从基础理论与实践应用的深度和广度上,普遍认可钛及钛合金是迄今为止综合性能最理想的人体植入物金属材料,被当今医疗外科植入及医疗器械等领域列为继不锈钢、钴基合金之后崛起的第3代医用金属材料^[2-4,19]。

羟基磷灰石是磷酸钙生物陶瓷材料中的明星产品,是人和动物骨和牙齿无机质的主要组成部分。人体骨的成分中约含有65%的HAP,人牙齿的质表面则达95%以上。HAP不仅安全、无毒,而且具有优异的生物活性与生物相容性,植入体内可以诱导骨生长并和生物组织形成牢固的键合,被认为是硬组织替

代最合适的生物陶瓷材料^[5,20]。与其他陶瓷材料一样, HAP 缺乏良好的力学性能, 强度低, 韧性差, 在生理环境中易疲劳破坏, 应用受到很大的局限性, 至今仅限于不承受应力或只承受压应力部位的骨修复与替换^[6-8,21]。

国内外大量的相关研究与临床实践表明, 生物陶瓷涂层材料在制备与应用中的瓶颈问题是涂层与基材结合的牢固性。作为涂层的生物陶瓷材料与金属基体在界面处不容易产生良好的结合, 从材料的微观组织角度分析, 金属与陶瓷材料的晶格类型不同, 两者的微观结构与化学键相容性差, 且两者的结合键类型不同, 金属为金属键, 陶瓷为共价键或离子键。此外金属与陶瓷的弹性模量、热膨胀系数、热导率相差很大, 涂层在制备过程中会产生很大的热应力, 这对涂层制作的方式、工艺和材料提出了较高要求。当前 HAP 生物陶瓷涂层材料制备、研究与应用的重点是提高表面涂层材料与金属基材的界面结合强度, 保持和改善涂层的生物活性与生物相容性。制备生物陶瓷涂层的方法有很多种, 如等离子喷涂法^[22]、仿生溶液生长法^[23]、脉冲激光溅射法^[24]、电化学方法^[25]、溶胶-凝胶法^[26]等。上述工艺制备的 HAP 涂层的缺点可以概括为: 所制备涂层的物相成分、组织、结晶性不可控, 降低了涂层植入体内的生物相容性、生物活性与长期稳定性^[27]; 表面生物陶瓷涂层与金属基体之间形成机械结合, 结合强度弱, 临床应用中容易发生脱落或剥离^[8,22]。

激光熔覆技术是在金属基体上预置与其成分不同的材料, 经激光束辐照使预置材料和基体材料同时熔化, 快速凝固后在基体表面形成具有冶金结合的特殊性能的表面涂层, 从而显著改善工件表面的耐磨、耐蚀、耐热等功能与特性, 达到表面改性或修复的目的。同其他表面涂层制备方法相比, 激光熔覆技术具有许多独特的优点^[28]: 表面熔覆层与基体形成冶金结合, 结合力较强; 激光快速凝固能够产生超细凝固组织, 甚至新的物相与组织, 材料性能获得大幅度提高或者产生新的功能特性; 可改变熔覆材料进行涂层成分设计; 可尝试制备梯度涂层; 熔覆层的厚度可控, 并可进行选区熔覆等。

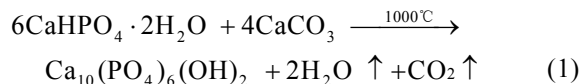
2 激光熔覆制备 HAP 生物陶瓷涂层

根据原材料与工艺的不同, 目前国内外激光熔覆制备生物陶瓷涂层的研究分为: 以 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 CaCO_3 为原材料原位合成 HAP 涂层、以 HAP 为原材料制备生物陶瓷涂层及激光快速成形技术等研究方向。

2.1 以 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCO_3 为原材料原位合成 HAP 生物陶瓷涂层

20 世纪 90 年代初, 我国学者张亚平等率先开展

了利用激光熔覆技术制备生物陶瓷涂层的研究工作^[29], 具体工艺为: 在金属基体上预置涂覆一定比例的 CaCO_3 与 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 混合粉末涂层, 经激光熔覆制备出主要成分为 HAP 生物活性陶瓷涂层, 涂层与基体界面结合良好。反应原理为:



1998 年张亚平等^[9]在钛合金表面合成制备了以 HAP 与 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP) 为主要成分的复合生物陶瓷涂层。2004 年, 刘其斌等^[30-31]利用宽带 CO_2 激光熔覆的方法在钛合金表面原位合成了包含 HAP 的生物陶瓷涂层。2006 年, 樊丁等^[32]在钛合金表面预置了包括稀土成分 CeO_2 的 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 CaCO_3 混合粉末梯度涂层, 利用 CO_2 激光熔覆技术制备了 HAP 与 TCP 为主要成分的生物陶瓷涂层, 研究发现涂层具有优良的组织 and 生物活性。但研究者们认为使用 CO_2 激光器, 必须在原材料粉末中添加稀土成分, 才能得到成分合适的包含 HAP 的生物陶瓷涂层。这主要是由于该混合粉末对 CO_2 激光的吸收率非常高, 使 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 发生分解与烧损, 导致正常化学反应过程中 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 CaCO_3 反应的比例发生改变。同时, 激光熔覆过程中的温度过高, 反应热力学与反应动力学不利于 HAP 生成。当添加一定比例的稀土成分时, Y_2O_3 具有催化合成 HAP 和 β -TCP 的作用^[10,33], 可使其在更大的温度范围内形成, 为 HAP 的合成反应提供更充分的时间, 并能阻碍其分解^[31]。 Y_2O_3 对 HAP 的原位烧结合成具有催化作用, 使反应合成温度降低 134°C , 增加了 β -TCP 和 HAP 的高温稳定性, 同时使 β -TCP 向 α -TCP 晶型转变的温度提高约 47°C , HAP 的分解温度提高约 38°C ^[31,33]。2008 年, 山东大学利用 CO_2 激光熔覆制备了包含 HAP 的生物陶瓷涂层, 并利用 Matlab 软件对制备过程中的反应热力学进行了研究, 结果表明涂层中的热力学条件满足 HAP 的生成自由能需要^[34]。2011 年林鑫等通过改变原材料粉末配比, 在 Ti 基材表面原位合成制备了含少量 HAP 的生物陶瓷涂层, 通过适当的后续热处理, 可以提高与调整涂层中 HAP 的含量^[35]。

2.2 以 HAP 为原材料激光熔覆制备生物陶瓷涂层

2002 年, F. Lusquiños 课题组以 HAP 为原材料, 使用 Nd-YAG 激光熔覆同步 (自动) 送粉工艺, 在钛合金基材表面获得了含 HAP 的生物陶瓷涂层, 系统研究与分析了激光熔覆工艺参数与涂层成分、组织的相互影响作用规律, 研究结果表明, 涂层具有优良的生物相容性^[36-37]。2005 年, Gary J. Cheng 通过在钛基体上预置梯度 HAP 涂层, 使用 Nd-YAG 激光熔覆制备了 HAP 梯度生物陶瓷涂层^[38], 但其工艺原材料采用 HAP 粉末, 成本较高, 熔覆过程中, HAP 粉末

容易受热分解,涂层中 HAP 的含量受到限制。2011 年, Zhang Matin 等^[39]在钛基材表面预置了纳米 HAP 与纳米钛合金粉末,选择 1064 nm 激光对其进行激光熔覆,获得了熔化后的纳米钛颗粒包围的纳米羟基磷灰石涂层。Zhang Matin 等人^[40]也对该激光熔覆过程在电磁波与热传递模式的基础上进行了多物理场的数值模拟,研究表明数值模拟结果与实验结果吻合度很好。

Nd:YAG 固体激光器的波长为 1.064 μm ,与 CO_2 气体激光器(波长为 10.64 μm)相比,它输出的波长较短。对于金属材料而言,激光波长越短,吸收系数越大,但是对陶瓷与玻璃材料而言,情况正好相反^[41]。 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 CaCO_3 混合粉末及金属材料对于 Nd-YAG 激光与 CO_2 激光具有完全不同的吸收特性,所以 Nd-YAG 激光熔覆制备生物陶瓷涂层时必将产生与 CO_2 激光不同的热力学、动力学过程。Gary J. Cheng^[38]以 HAP 为原材料制备生物陶瓷复合涂层时,发现 HAP 对 Nd-YAG 激光的吸收率非常低,这为激光熔覆过程中 HAP 的存在提供了加工与热力学条件。

1991 年,碳纳米管(Carbon nanotube, CNT)被日本科学家 Iijima 发现。CNT 具有优异的力学性能、电磁特性以及独特的物理化学性质,其基础理论与应用研究是世界范围内的研究热点^[42-43]。以其他材料作为基体,与 CNT 制备成复合材料,能够使复合材料表现出比单一材料更加优异的力学、弹性、热学、抗疲劳等性能。近年来,由于 CNT 具有优良的机械性能、较高的稳定性、良好的生物相容性等优点,其在生物材料领域的研究与应用受到越来越多的关注^[44-45]。

激光快速熔凝为三大快速凝固技术之一。国内外的研究结果表明,制备金属基复合材料时,快速凝固技术能够解决 CNT 团聚、不能均匀分布的问题,能够提高 CNT 在基体材料中分散的均匀性。快速凝固不仅使材料晶粒大大细化,而且 CNT 弥散分布于基体中,这对于发挥 CNT 的强化作用非常重要^[46]。Chen yao 等人^[47]的研究结果表明,CNT 均匀弥散分布于激光熔覆制备的生物陶瓷涂层基体中。2006 年,中科院的研究者在钛合金基体表面预置了 HAP 与 CNT 的复合原材料,利用 CO_2 激光熔覆技术制备了 CNT 增强的 HAP 生物陶瓷涂层,研究发现涂层的力学性能得到明显的提高^[48]。2011 年,四川大学的研究者在钛合金表面利用激光熔覆技术获得了 CNT 增强的功能梯度 HAP 涂层,试验结果表明,制备的涂层具有优良生物活性^[49]。

2.3 激光快速成形技术制备生物陶瓷涂层及相关材料

20 世纪 90 年代起,激光快速成形技术(Laser rapid forming, 简称为 LRF)是在激光熔覆技术和快速原型技术(Rapid Prototype Manufacturing)的基础上发

展起来的一项高新材料制造技术,能够实现高性能复杂结构金属零部件的快速、无模具、柔性、近终形(近净形)制造,在航空航天、石油化工、汽车工业、钻井海洋等领域具有广阔的研究与应用前景。近年来,LRF 技术受到生物材料和医学界金属植入体领域研究者的关注^[50-51]。2008 年, Mangal Roy 等^[52]利用 LRF 技术,以磷酸钙为原材料,在钛合金表面激光熔覆制备了生物陶瓷涂层,该生物陶瓷涂层具有优良的生物相容性。2009 年,该课题组在上述涂层作为过渡层的基础上,利用电泳沉积技术在其表面沉积制备了银涂层,制备的 Ag-TCP 涂层不仅具有良好的生物相容性,而且抗菌性得到明显的改善与提高^[53]。2011 年,该课题组利用 Nd-YAG 激光快速成形技术在钛合金基体上制备了 Ti-HAP 过渡层,然后利用射频感应等离子喷涂技术在过渡层上制备了 HAP 涂层,该涂层比纯钛合金及单纯的激光熔覆 TCP 涂层具有更好的细胞活性^[54]。2011 年, R. Comesañ 等^[55]利用激光快速成形技术制备出了形状简单的磷酸钙生物陶瓷块体材料,制备的生物陶瓷支架具有致密细小的微观组织和优良的力学性能。

3 结语

随着材料及其加工技术的发展,更适合于骨组织固定及修复的新兴材料必将得到进一步发展。可以预测的是,在未来一段时间内,钛合金必将越来越成为最引人注目的金属植入物。激光熔覆制备生物陶瓷涂层及相关材料是一个多学科交叉的研究领域,通过对钛合金进行激光表面改性制备出生物陶瓷涂层,不仅在研究与应用上具有更广阔的前景,也必将推动相关学科、相关技术、相关工艺的理论发展与实践应用。

目前采用激光快速成形技术制备了钛合金材料的硬组织植入体,并在临床上取得了优异成果。随着纳米材料、功能梯度材料及相关材料制备与技术的发展,在今后的研究中,可把重点放在激光快速成形制备生物陶瓷、相关梯度材料及复合材料植入体的原材料粉体的制备与加工方面。

从激光熔覆制备生物陶瓷涂层材料的总体制备角度出发,在熔覆涂层材料设计方面,需要综合系统地进行研究:在追求生物陶瓷涂层使用性能的基础上,综合考虑覆层材料的物理化学反应、热力学与动力学理论与规律;涂层材料的涂覆工艺性能,如热稳定性、润湿性、流动性等;覆层材料与基体材料的热物性参数等。目前,激光熔覆生物陶瓷涂层材料还没有在临床上得到应用,主要是由于激光熔覆制备生物陶瓷涂层发展的历史较短,在涂层材料的制备工艺与生物相容性等领域的研究与检测工作不够充分。为了推进生物陶瓷涂层材料的临床医疗实践应用,需要:

(1) 提高激光熔覆生物陶瓷涂层的外形和尺寸精度;

(2) 通过工艺、成分、结构的改进与设计, 减少生物陶瓷涂层与自然骨之间的力学性能差异; (3) 进一步加大生物陶瓷涂层在生物体内的生物相容性等生物研究与测试, 并建立相应的生物学评价标准体系(生物相容性是研制植入体材料合格与否的首要条件)。

在材料科学与工程、凝固过程与理论及凝聚态物理等国际研究与理论前沿领域, 快速凝固非平衡材料技术及快速凝固理论研究是当今重要的热点研究领域之一。激光表面快速凝固是迄今为止能实现凝固冷却速度最快的快速凝固方法。激光熔覆制备生物陶瓷涂层的快速凝固机理与组织形成规律目前还是空白, 该方向的研究工作将是今后研究的重点与难点, 具有重要的理论与实践意义。

参考文献:

- [1] ROBERT C. Cobalt alloy approved for implant applications[J]. *Advanced materials and processes*, 2001, 159(9): 28-29.
- [2] CALDERON-MORENO J M, VASILESCU C, DROB S I, et al. Microstructural and mechanical properties, surface and electrochemical characterization of a new Ti-Zr-Nb alloy for implant applications[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2014, 612: 398-410.
- [3] AFONSO C R M, FERRANDINI P L, RAMIREZ A J, et al. High resolution transmission electron microscopy study of the hardening mechanism through phase separation in a β -Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy for implant applications[J]. *Acta biomaterialia*, 2010, 6(4): 1625-1629.
- [4] UNGERSBOECK A, GERET V, POHLER O, et al. Tissue reaction to bone plates made of pure titanium: A prospective, quantitative clinical study[J]. *Journal of materials science: Materials in medicine*, 1995, 6(4): 223-229.
- [5] RIPAMONTI U, CROOKS J, KHOALI L, et al. The induction of bone formation by coral-derived calcium carbonate/hydroxyapatite constructs[J]. *Biomaterials*, 2009, 30(7): 1428-1439.
- [6] CHU T M, ORTON D G, HOLLISTER S J, et al. Mechanical and in-vivo performance of hydroxyapatite implants with controlled architectures[J]. *Biomaterials*, 2002, 23(5): 1283-1293.
- [7] POPA M V C, DROB S I, HMELJAK J, et al. Long-term corrosion behavior and biocompatibility testing of titanium-based alloy covered with nano-crystalline hydroxyapatite[J]. *Materials and corrosion*, 2015, 66(6): 562-572.
- [8] De GROOT K, GESSINK R, KLEIN C P A T, et al. Plasma Sprayed Coatings of Hydroxyapatite[J]. *Journal of biomedical materials research*, 1987, 21(12): 1375-1381.
- [9] 张亚平, 高家诚, 文静. 钛合金表面激光熔凝一步制备复合生物陶瓷涂层[J]. *材料研究学报*, 1998, 12(4): 423-426.
- [10] 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.
- [11] MILEWSKI J O, THOMA D J, FONSECA J C, et al. Development of a near net shape processing method for rhenium using directed light fabrication[J]. *Materials and manufacturing processes*, 1998, 13(5): 719-730.
- [12] 黄卫东, 李延民, 冯莉萍, 等. 金属材料激光立体成形技术[J]. *材料工程*, 2002(3): 40-43.
- [13] 张喜燕, 赵永庆, 白晨光. 钛合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1-19.
- [14] LEYENS C, PETERS M. Titanium and its alloys[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2003: 1.
- [15] BOTHE R T, BEATON L E, DAVENPORT H A. Reaction of bone to multiple metallic implants[J]. *Surgery, gynecology and obstetrics*, 1940, 71: 598-602.
- [16] LEVENTHAL G S. Titanium, a metal for surgery [J]. *Journal of bone & joint surgery American*, 1951, 33(2): 473-476.
- [17] BEDER O E, STEVENSON J K, JONES T W. A further investigation of the surgical application of titanium metal in dogs [J]. *Surgery*, 1957, 41: 1012-1015.
- [18] BRANEMARK P, BREINE U, LINDSTROM J, et al. Intraosseous anchorage of dental prostheses: I experimental studies[J]. *Scandinavian journal of plastic and reconstructive surgery and hand surgery*, 1969(3): 81-82.
- [19] BRANEMARK P, HANSSON B, ADELL R, et al. Osseo integrated implants in the treatment of edentulous jaws-cand scandinavian [J]. *Journal of plastic and reconstructive surgery and hand surgery*, 1977(3): 1-4.
- [20] LONG M, RACK H J. Titanium alloys in total joint replacement-materials science perspective[J]. *Biomaterials*, 1998, 19: 1621-1639.
- [21] VISWANATH B, RAVISHANKAR N. Controlled synthesis of plate-shaped hydroxyapatite and implications for the morphology of the apatite phase in bone[J]. *Biomaterials*, 1998, 19: 1621-1639.

- rials, 2008, 29(36): 4855-4863.
- [22] VAHABZADEH S, ROY M, BANDYOPADHYAY A, et al. Phase stability and biological property evaluation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings for orthopedic and dental applications[J]. *Acta biomater*, 2015, 17: 47-55.
- [23] BUNKER B C, RIEKE P C, TARASEVICH B J, et al. Ceramic thin-film formation on functionalized interfaces through biomimetic processing[J]. *Science*, 1994, 264(5155): 48-55.
- [24] MASAHITO K, MASAHIRO N, TOSHIHARU T, et al. Hydroxyapatite coatings using novel pulsed laser ablation methods[J]. *Surface and coatings technology*, 2003, 169-170: 712-715.
- [25] LÍDIADE S, MÔNICACALIXTO D A, ALEXANDRE M R, et al. Hydroxyapatite deposition by electrophoresis on titanium sheets with different surface finishing[J]. *Journal of biomedical materials research*, 2002, 60(1): 1-7.
- [26] WANG Yong-sheng, ZHANG Sam, ZENG Xian-ting, et al. Osteoblastic cell response on fluoridated hydroxyapatite coatings[J]. *Acta biomaterialia*, 2007, 3(2): 191-197.
- [27] LI J, FARTASH B. Hydroxyapatite-alumina composites and bone-bonding[J]. *Biomaterials*, 1995, 15(5): 417-422.
- [28] 苏海军, 尉凯晨, 郭伟. 激光快速成形技术新进展及其在高性能材料加工中的应用[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 23(6): 1567-1574.
- SU Hai-jun, WEI Kai-chen, GUO Wei. New development of laser rapid forming and its application in high performance materials processing[J]. *The Chinese J nonferrous metal*, 2003, 23(6): 1567-1574.
- [29] ZHANG Ya-ping, GAO Jia-cheng, TAN Ji-fu. Laser surface coating of a bioceramic composite layer[J]. *Surface and coatings technology*, 1993, 58(2): 125-127.
- [30] ZHU Wei-dong, LIU Qi-bin. A simulation model for the temperature field in bioceramic coating clad by wide-band laser[J]. *Materials and design*, 2007, 28(10): 2673-2677.
- [31] LIU Qi-bin, ZOU Long-jiang, DONG Chuang. Effect of rare earth content on microstructure of gradient bioceramic composite coatings[J]. *Key engineering materials*, 2005, 288-289: 351-354.
- [32] ZHENG Min, FAN Ding, LI Wen-Fei, et al. Microstructure and osteoblast response of gradient bioceramic coating on titanium alloy fabricated by laser cladding[J]. *Applied surface science*, 2008, 255(2): 426-428.
- [33] 高家诚, 王勇. 原位合成过程 HAP 中的 Y_2O_3 作用机理[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(3): 675-679.
- GAO Jia-chen, WANG Yong. Effect of Y_2O_3 on the in-situ fabrication of HAP bioceramic coating[J]. *The Chinese J nonferrous metal*, 2003, 13(3): 675-679.
- [34] WANG D, CHEN C, MA J, et al. In-situ synthesis of hydroxyapatite coating by laser cladding[J]. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 2008, 66: 155-162.
- [35] LYU Xiao-wei, LIN Xin, HU Jiang, et al. Phase evolution in calcium phosphate coatings obtained by in-situ laser cladding[J]. *Materials science and engineering C*, 2012, 32: 872-875.
- [36] LUSQUÍÑOS F, POU J, ARIAS L, et al. Alloying of hydroxyapatite onto Ti6Al-4V by high power laser irradiation[J]. *Journal of materials science: Materials in medicine*, 2002, 13: 601-605.
- [37] CARLOS A D E, LUSQUÍÑOS F, POU J, et al. In vitro testing of Nd: YAG laser processed calcium phosphate coatings[J]. *Journal of materials science: Materials in medicine*, 2006, 17(11): 1153-1160.
- [38] GARY J C, DANIEL P, CAI M, et al. Bioceramic coating of hydroxyapatite on titanium substrate with Nd-YAG laser[J]. *Materials science and engineering C*, 2005, 25(4): 541-547.
- [39] ZHANG Y, CHENG J. Nanoscale size dependence on pulsed laser sintering of hydroxyapatite/titanium particles on metal implants[J]. *Journal of applied physics*, 2010, 108: 1-9.
- [40] ZHANG Yi, CHENG J. Continuous mode laser coating of hydroxyapatite/titanium nanoparticles on metallic implants: Multiphysics simulation and experimental verification[J]. *Journal of manufacturing science and engineering*, 2011, 133: 1-12.
- [41] JOHN F R. *Industrial Applications of Lasers*[M]. New York: Academic Press, 1997: 213
- [42] BOCCACCINI A R, CHO J, SUBHANI T, et al. Electrophoretic deposition of carbon nanotube-ceramic nanocomposites[J]. *Journal of the European ceramic society*, 2010, 30: 1115-1129.
- [43] SHANKAR G, SOOD A K, KUMAR N. Carbon nanotube flow sensors[J]. *Science*, 2003, 299(5609): 1042-1044.
- [44] MAHO A, LINDEN S, ARNOULD C, et al. Tantalum oxide/carbon nanotubes composite coatings on titanium, and their functionalization with organophosphonic molecular films: A high quality scaffold for hydroxyapatite growth[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2012, 371: 150-158.
- [45] NIU L F, KUA H Y, CHUA D H C. Bonelike apatite formation utilizing carbon nanotubes as template[J]. *Langmuir*, 2010, 26(6): 4069-4073.
- [46] 朱宏伟, 吴德海, 徐才录. 碳纳米管[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003: 290.
- ZHU Hong-wei, WU De-hai, XU Cai-lu. *Carbonate*[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2003: 290.
- [47] CHEN Y, GAN C, ZHANG T, et al. Laser-surface-alloyed

- carbon nanotubes reinforced hydroxyapatite composite coatings[J]. *Applied physics letters*, 2005, 86(25): 251905-1-3.
- [48] CHEN Y, ZHANG Y, ZHANG T, et al. Carbon nanotube reinforced hydroxyapatite composite coatings produced through laser surface alloying[J]. *Carbon*, 2006, 44(1): 37-45.
- [49] PEI Xi-bo, WANG Jian, WAN Qian-bing, et al. Functionally graded carbon nanotubes hydroxyapatite composite coating by laser cladding[J]. *Surface & coatings technology*, 2011, 205: 4380-4387.
- [50] 王华明, 张凌云, 李安, 等. 金属材料快速凝固激光加工与成形[J]. *北京航空航天大学学报*, 2004, 30(10): 962-967.
- WANG Hua-ming, ZHANG Ling-yun, LI An, et al. Rapid solidification laser processing and forming of advanced aeronautical metallic materials[J]. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 2004, 30(10): 962-967.
- [51] 黄卫东, 林鑫. 激光立体成形高性能金属零件研究进展[J]. *材料研究进展*, 2010, 26(9): 12-40.
- HUANG Wei-dong, LIN Xin. Research progress in laser solid forming of high performance metallic component[J]. *Materials China*, 2010, 26(9): 12-40.
- [52] MANGAL R, VAMSI K B. Laser processing of bioactive tricalcium phosphate coating on titanium for load-bearing implants[J]. *Acta biomaterialia*, 2008(4): 324-333.
- [53] MANGAL R, AMIT B, SUSMITA B. In-vitro antimicrobial and biological properties of laser assisted tricalcium phosphate coating on titanium for load bearing implant[J]. *Materials science and engineering C*, 2009, 29: 1965-1968.
- [54] MANGAL R, VAMSI K B, AMIT B, et al. Compositionally graded hydroxyapatite/tricalciumphosphate coating on Ti by laser and induction plasma[J]. *Acta biomaterialia*, 2011, 7(2): 866-873.
- [55] COMESAÑ R, LUSQUINOS F, DELVAL J. Calcium phosphate grafts produced by rapid prototyping based on laser cladding[J]. *Journal of the European ceramic society*, 2011, 31: 29-41.