

# 悬浮液等离子喷涂制备 FHA/CS 复合涂层

周生健<sup>1,2</sup>, 白玉<sup>1,2</sup>, 迟柏祥<sup>1,2</sup>, 尹雪<sup>1,2</sup>, 马文<sup>1,2</sup>

(1. 内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051;

2. 内蒙古自治区薄膜与涂层重点实验室, 呼和浩特 010051)

**摘要:** **目的** 采用悬浮液等离子喷涂技术 (SPS) 在纯钛表面制备氟代羟基磷灰石/硅酸钙 (FHA/CS) 生物复合涂层。**方法** 利用 X 射线衍射仪 (XRD)、傅里叶红外光谱仪 (FT-IR)、扫描电子显微镜 (SEM) 及能谱仪 (EDS) 对复合涂层的物相组成、组织结构和显微形貌进行分析。通过动电位极化测试和体外生物活性测试, 分析复合涂层在模拟体液 (SBF) 中的腐蚀行为和类骨磷灰石形成能力。通过电感耦合等离子体光谱仪 (ICP) 分析涂层中  $\text{Ca}^{2+}$  的释放行为, 评估复合涂层的化学稳定性。采用划痕法表征涂层的结合强度。**结果** SPS 制备的复合涂层具有粗糙的表面和层片堆叠结构。涂层中 FHA 和 CS 两相分布均匀, 结晶性良好。复合涂层临界载荷达到 111.43 N, 比单一 FHA 涂层提高 62.5%。与纯钛相比, 涂层样品具有较高的腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 和较低的腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ )。在 SBF 溶液中浸泡 3 天, 涂层样品表面被类骨磷灰石完全覆盖。ICP 结果表明, 复合涂层中  $\text{Ca}^{2+}$  释放速率低于单一 CS 涂层。**结论** 通过 SPS 在纯钛表面制备的 FHA/CS 复合涂层具有良好的生物活性、耐腐蚀性能与基体的结合强度, 复合涂层中 FHA 组分的存在有利于提高涂层的化学稳定性。

**关键词:** 氟代羟基磷灰石; 硅酸钙; 悬浮液等离子喷涂; 化学稳定性; 结合强度; 体外生物活性

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)07-0340-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.039

## Fabrication of Fluoridated Hydroxyapatite-Calcium Silicate Coatings by Suspension Plasma Spay

ZHOU Sheng-jian<sup>1,2</sup>, BAI Yu<sup>1,2</sup>, CHI Bai-xiang<sup>1,2</sup>, YIN Xue<sup>1,2</sup>, MA Wen<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;

2. Inner Mongolia Key Laboratory of Thin Film and Coatings, Hohhot 010051, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare fluoridated hydroxyapatite (FHA)/calcium silicate (CS) composite coatings on Ti substrate by suspension plasma spraying technique. The phase compositions, microstructure and morphology of FHA/CS composite coatings were examined by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS), respectively. The corrosion behavior and bone-like apatite forming ability of the composite coatings in simulated body fluid (SBF) were studied by potentiodynamic polarization test and bioactive-

收稿日期: 2018-11-06; 修订日期: 2019-01-07

Received: 2018-11-06; Revised: 2019-01-07

基金项目: 内蒙古自然科学基金 (2018MS05010); 内蒙古自治区科技重大专项 (2018-810); 内蒙古自治区研究生科研创新项目 (S2018111948Z)

Fund: Supported by the Inner Mongolia Natural Science Foundation (2018MS05010) and Science and Technology Major Project of Inner Mongolia Autonomous Region (2018-810); Research Innovation Program for Postgraduate of Inner Mongolia Autonomous Region (S2018111948Z)

作者简介: 周生健 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为生物医用涂层。

Biography: ZHOU Sheng-jian (1994—), Male, Master, Research focus: biomedical coatings.

通讯作者: 白玉 (1981—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为新型生物涂层的设计与制备。邮箱: 18847123425@163.com

Corresponding author: BAI Yu (1981—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: design and preparation of new biocoatings. E-mail: 18847123425@163.com

ity test. The chemical stability of the composite coatings was assessed by evaluating the release of  $\text{Ca}^{2+}$  ions with inductively coupled plasma spectrometer (ICP). The adhesion strength of the composite coatings was characterized by scratch test. The coating prepared by SPS had a rough surface and lamellar structure. FHA and CS distributed homogeneously in whole coating with a good crystallization. The critical load of the composite coatings reached 111.43 N, which was 62.5% higher than that of single FHA coatings. Compared with the pure titanium, the coating samples showed a high corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) and low corrosion current density ( $J_{\text{corr}}$ ). The bone-like apatite was formed on the surface of the composite coatings soaked in SBF for 3 days. The ICP examination showed that  $\text{Ca}^{2+}$  ion release rate of the composite coatings was lower than that of the single CS coatings. FHA/CS composite coatings prepared on pure titanium possesses high corrosion resistance, excellent bioactivity as well as strong bonding to Ti substrate. The presence of FHA component in the composite coatings is beneficial to improve the chemical stability of coatings.

**KEY WORDS:** fluoridated hydroxyapatite; calcium silicate; suspension plasma spraying; chemical stability; adhesion strength; in vitro bioactivity

羟基磷灰石 ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HA) 是人体骨骼和牙齿的主要无机成分, 由于其优异的细胞相容性和骨组织诱导性被广泛应用于人体骨组织缺损的修复和重建<sup>[1-3]</sup>。当 HA 作为一种陶瓷材料时, 其断裂韧性、抗弯强度等力学性能不如金属材料, 这使得 HA 陶瓷在应力环境下的应用受到一定的限制。因此可将 HA 作为涂层材料应用于钛金属表面, 既可增加钛金属表面的生物活性, 又可改善 HA 的力学性能<sup>[4]</sup>。由于 HA 的热膨胀系数 ( $13.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) 与钛基体的热膨胀系数 ( $8.4 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) 不匹配, 导致热喷涂制备的 HA 涂层与钛基体的结合强度较低, 影响了其在体内长期使用的效果<sup>[5-6]</sup>。另外, 相比于其他生物活性材料, HA 涂层的溶解度较高, 降低了涂层的稳定性和植入体的长效性<sup>[7]</sup>。因此, 开发一种具有优秀生物活性、化学稳定性好及结合强度高的生物涂层材料已成为当前研究的热点之一。

硅酸钙 ( $\text{CaSiO}_3$ , CS) 陶瓷材料因具有良好的生物活性, 近些年已被作为人造骨和人造齿根材料。由于硅酸钙的热膨胀系数 ( $8.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) 与钛金属相近, 使得制备的硅酸钙涂层与钛基体之间表现出了优异的结合强度<sup>[8]</sup>。刘宜勇等人<sup>[9-10]</sup>利用大气等离子喷涂技术 (APS) 在 Ti-6Al-4V 基体上制备了硅酸钙以及硅酸钙/ $\text{TiO}_2$  复合涂层, 发现硅酸钙涂层在模拟体液中具有良好的生物活性, 同时制备的复合涂层与基体的结合强度高于 30 MPa。但是, CS 涂层在生理体液环境中却表现出了较快的降解速率。为控制硅酸钙类涂层的降解速率, 可采用添加稳定组分的方式制备复合涂层。氟代羟基磷灰石 ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$ ,  $0 < x < 2$ , FHA) 是磷灰石异质同晶体中的一种,  $\text{F}^-$  部分取代 HA 中的  $\text{OH}^-$  引起 HA 晶胞体积收缩, 同时由于 F 的电负性较大, 使得  $\text{OH}-\text{F}-\text{OH}$  键能增强, 结构更加稳定, 溶解度降低<sup>[11-13]</sup>。

目前制备生物陶瓷涂层的方法主要有: 溶胶-凝胶法、电化学沉积法、气相沉积法和等离子喷涂法等。其中等离子喷涂技术是迄今为止应用最为广泛和成

熟的方法。传统等离子喷涂技术采用的是固态团聚粉末进行喷涂, 而团聚粉末尺寸较大, 粉末熔融撞击到基体后, 铺展明显, 很难细化涂层组织和改变涂层结构<sup>[14]</sup>。悬浮液等离子喷涂技术 (SPS) 是对传统等离子喷涂技术的一种改进, 在传统等离子喷涂技术的基础上增加液相进料系统, 直接采用悬浮液进行喷涂, 解决了传统粉末等离子喷涂过程中纳米粉体输送困难和纳米晶粒长大的问题。如 Liu 等<sup>[15-16]</sup>采用 SPS 技术在不锈钢基体表面制备了纳米结构的 FHA 涂层, 结果表明, SPS 技术能够抑制纳米晶粒的生长, 保持纳米 FHA 结构的完整性, 同时制备的纳米结构 FHA 涂层在磷酸盐缓冲溶液中具有较好的抗腐蚀性能。另外, 通过 SPS 制备的纳米陶瓷涂层组织结构均匀, 与基体结合紧密<sup>[17]</sup>。Pawlowski<sup>[18]</sup>研究表明, 悬浮液中颗粒越细小, 制备的涂层与基体的结合强度越高。孟晓明等<sup>[19]</sup>以 8% (质量分数, 后同)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  纳米粉末为原料制备悬浮液, 利用 SPS 制备热障涂层, 结果表明, 通过 SPS 制备的纳米陶瓷层组织结构均匀, 与基体结合紧密, 比常规 APS 制备的热障涂层具有更优异的抗热震性能。

综上所述, 文中结合 FHA 和 CS 两种材料的特性, 采用 SPS 技术在纯钛表面制备了 50%FHA+50%CS (F5C5) 复合涂层。利用 XRD、FT-IR、SEM 和 EDS 等表征手段对复合涂层的物相组成、组织结构和显微形貌进行了分析, 研究了复合涂层与基体的结合强度以及在模拟体液中诱导类骨磷灰石的形成能力, 并探讨了复合涂层在磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 中的  $\text{Ca}^{2+}$  释放行为。

## 1 实验

### 1.1 材料

TA2 钛片购买自英耐特医用钛有限公司; 硅酸钙 ( $\text{CaSiO}_3$ )、四水硝酸钙 ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、磷酸氢二铵 ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )、碳酸氢钠 ( $\text{NaHCO}_3$ )、二

水氯化钙 ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸镁 ( $\text{MgSO}_4$ ) 和氟化铵 ( $\text{NH}_4\text{F}$ )，购买自国药集团化学试剂有限公司；Hanks'平衡盐粉购买自 Sigma-aldrich。

## 1.2 悬浮液的制备

采用共沉淀法合成 FHA 粉体，制备化学式为：  
 $10\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{F} + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 7\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})\text{F} + 20\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (1)

将  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液与  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液混合，缓慢滴加到  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶液中。滴加过程中，通过  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节混合溶液的 pH 值为 9 左右，温度为 60 °C，快速搅拌。滴加结束后，继续搅拌 4 h，静置 24 h，抽滤，洗涤，真空干燥。将 7.5% 的 FHA 粉体

与 7.5% 的 CS 粉体混合分散在 85.0% 的蒸馏水中，另加 1.5% 的聚丙烯酸铵作为分散剂。喷涂前超声 30 min，球磨 3 h。

## 1.3 涂层的制备

采用悬浮液等离子喷涂系统 (model MC 60, Medicoat AG, 瑞士) 制备 F5C5 复合涂层，喷涂工艺参数见表 1。基体材料为 TA2，尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm。基体材料在喷涂前使用装有 16# 金刚砂的喷砂机 (SR9060, 世锐机械, 中国) 进行表面喷砂粗糙化处理 (喷砂角度为 90°, 喷砂压力为 0.7 MPa)，并去除表面附着物，随后放入无水乙醇中超声清洗。

表 1 悬浮液等离子喷涂工艺参数  
 Tab.1 Suspension plasma spraying parameters

Power/kW	Current/A	Plasma gas Ar/ (L·min <sup>-1</sup> )	Plasma gas H <sub>2</sub> / (L·min <sup>-1</sup> )	Spray distance/ mm	Liquid flow rate/ (mL·min <sup>-1</sup> )	Atomization pressure/MPa
45	700	40	7	37	38	1.2

## 1.4 粉体及微观结构分析

利用 X 射线衍射仪 (XRD, D/MAX-2500/PC, 日本) 对粉体和涂层的组织结构进行分析。具体测试条件：管电压为 40 kV，管电流为 100 mA，扫描速率为 2 (°)/min，扫描范围 20°~60°。利用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Nexus 870, 美国)、扫描电子显微镜 (SEM, S-3400, 日本) 及能谱仪 (EDS) 对粉体和涂层的组成及显微形貌进行分析。

## 1.5 涂层结合强度研究

利用涂层附着力自动划痕仪 (WS-2005, 兰州中科凯华, 中国) 检测涂层的结合强度。具体测试条件：实验载荷为 200 N，加载速率为 100 N/m，划痕长度为 7 mm，测试方式为声发射。其中加载压头为金刚石，锥角为 120°，尖端半径  $R=0.2$  mm。通过计算机控制系统按设定的加载载荷、加载速率和划痕长度，自动连续加载。随着金刚石划针施加于样品表面载荷的不断增大和样品的连续移动，检测出划痕过程中样品表面涂层破损剥落时产生的声发射信号，以此来确定涂层的临界载荷。

## 1.6 电化学腐蚀行为研究

采用 Zennium 电化学工作站 (Zahner, Germany) 研究材料的耐腐蚀性能，其中 Ti 基体和涂层样品作为工作电极，铂电极作为辅助电极，饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极。在 SBF 溶液中进行极化测试，以评估样品的耐腐蚀性能，其中扫描速率为 5 mV/s，扫描范围为 -1.5~1.5 V，通过仪器自带的分析软件进行 Tafel 曲线拟合。SBF 溶液制备方法为：在 1000 mL 去离子水中加入 0.185 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.098 g  $\text{MgSO}_4$ 、

0.350 g  $\text{NaHCO}_3$  和 Hanks'平衡盐 (H2387-1L)，调节 pH=7.4。

## 1.7 体外生物活性研究

将样品浸泡在 SBF 溶液中，对样品进行体外生物活性测试。SBF 溶液保持在 (37±0.5) °C，每 2 天更换一次。浸泡 3 天后，取出样品，用去离子水清洗，真空干燥。利用 SEM 观察样品表面沉积物的显微形貌，通过与对照组 (HA 涂层) 的实验结果进行比较，评价 F5C5 复合涂层的生物活性。

## 1.8 溶解性行为研究

将样品浸泡在磷酸盐缓冲溶液 (PBS) 中研究样品的溶解行为。利用柠檬酸 (1 mol/L) 调节 PBS 溶液的 pH=4，温度为 (37±0.5) °C，使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES, Perkin Elmer Optima 7300V, USA) 在不同的时间间隔 (1、2、3、5、7、9、11、15 天) 测量溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度，通过与对照组 (FHA 和 CS 涂层) 的实验结果进行比较，评价 F5C5 复合涂层的化学稳定性。

# 2 结果与讨论

## 2.1 相组成和微观结构分析

图 1 为 F5C5 粉体和制备态涂层的 XRD 图谱。复合涂层中的主晶相由 HA (PDF: 09-0432) 和  $\text{CaSiO}_3$  (PDF: 84-0655) 组成，同时，在制备态涂层中也发现了  $\beta$ -TCP (PDF: 09-0169) 的存在。与 F5C5 粉体相比，制备态涂层具有更高的晶化程度，显示出许多尖锐的衍射峰。图 2 为 F5C5 粉体和制备态涂层的

FT-IR 图谱。1028、958、1090  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是由 P—O 伸缩振动引起的, 605、564  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收带归属于 O—P—O 弯曲振动模式, 644、679、900  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $\text{SiO}_3^{2-}$  基团中 Si—O—Si 伸缩振动的特征谱线。XRD 和 FT-IR 的结果证明了制备态 F5C5 涂层中 FHA 和 CS 的存在。

图 3a、b 为制备态涂层横截面的显微形貌。制备态 F5C5 涂层呈现出精细的层片堆叠结构, 涂层中随

机分布着孔隙和微裂纹。其中孔隙的形成是由完全熔化的扁平状颗粒和部分熔化的球形颗粒堆叠引起的, 同时, 这些孔隙作为微裂纹尖端, 进一步刺激喷涂过程中微裂纹的生长。复合涂层截面的 EDS 分析结果如图 3c、d、e 所示, 其中硅元素 (Si) 被认为是 CS 的标记, 磷元素 (P) 被认为是 FHA 的标记。复合涂层的 EDS 元素分析结果表明, FHA 和 CS 两相均匀分布于整个涂层中。

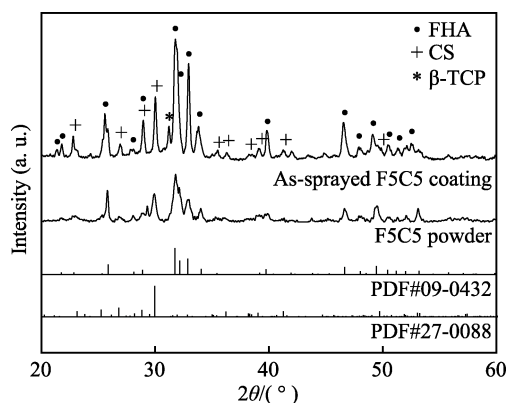


图 1 F5C5 粉体和制备态涂层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD spectra of F5C5 powder and as-sprayed F5C5 coating

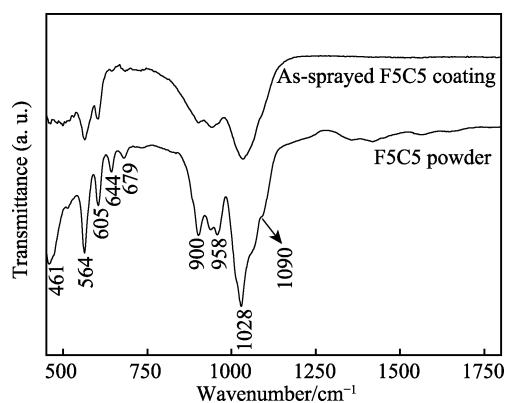


图 2 F5C5 粉体和制备态涂层的 FT-IR 图谱

Fig.2 FT-IR spectra of F5C5 powder and as-sprayed F5C5 coating

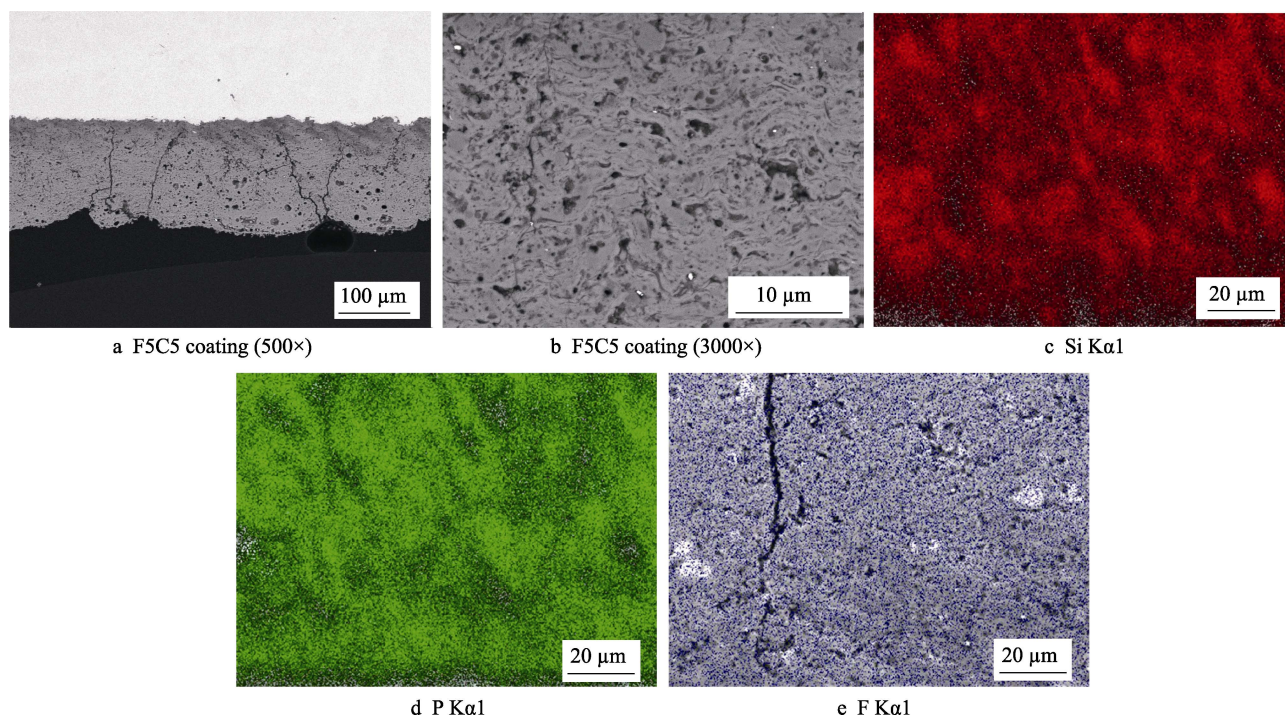


图 3 制备态 F5C5 涂层截面 SEM 图片及 EDS 元素分布

Fig.3 SEM images of the cross-section of as-sprayed F5C5 coating and EDS mapping of element distribution

图 4 为制备态涂层表面的显微形貌。SPS 制备的复合涂层具有粗糙的表面, 颗粒形成各种不同的结构, 包括球状结构以及不规则扁平状结构。通过 SPS 制备的涂层中, 经常观察到类似的微观结构。在 SPS

喷涂过程中, 等离子火焰包括低温、中温和高温区, 雾化后, 较大的液滴被注入火焰的高温区域, 获得更多的热能和动能, 撞击基体后形成扁平状结构。那些较小的液滴没能注入火焰中心, 仅仅完成了一个烧结

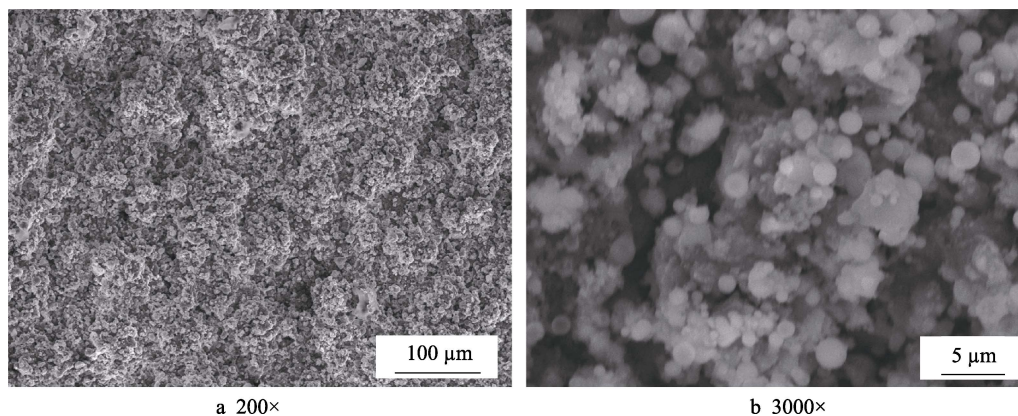


图 4 制备态 F5C5 涂层表面 SEM 图片  
Fig.4 SEM image of as-sprayed F5C5 coating surface

过程, 并沉积在基体上, 形成球形结构。

## 2.2 涂层结合强度

由涂层样品的划痕测试结果可知, FHA、F5C5、CS 涂层的临界载荷分别为 68.57、111.43、185.71 N。F5C5 复合涂层的结合强度较单一 FHA 涂层提高了 62.5%。复合涂层中 CS 组分的引入明显增加了涂层与基体的结合强度。

## 2.3 电化学腐蚀行为

图 5 为纯钛和制备态涂层在 SBF 溶液中的动电位极化曲线。通过仪器自带的软件在阴极和阳极区域获得腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ ) 和腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ), 结果见表 2。与 Ti 基体相比, 带有涂层的样品表现出较高的  $E_{\text{corr}}$  和较低的  $J_{\text{corr}}$ 。由于材料的腐蚀速率与  $J_{\text{corr}}$

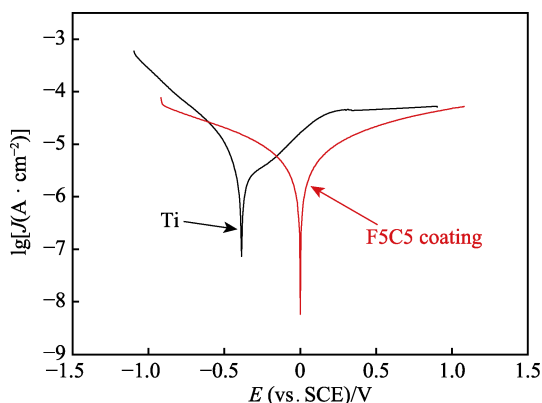


图 5 制备态 F5C5 涂层和纯钛在模拟体液中的动电位极化曲线  
Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of as-sprayed coatings and pure Ti in SBF solution

表 2 不同样品的腐蚀参数  
Tab.2 Corrosion parameters of different samples

Samples	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$
Pure Ti	1.850	-0.395
F5C5 coating	0.305	0.004

成正比,  $J_{\text{corr}}$  值较高的材料表面更易被腐蚀。明显看出, 涂层样品在 SBF 溶液中展示了较好的耐腐蚀性能。

## 2.4 体外生物活性

SBF 溶液中植入体表面类骨磷灰石的形成对预测体内的生物活性至关重要。图 6 为 F5C5 涂层和单一 HA 涂层在 SBF 溶液中浸泡 3 天后的表面形貌。样品在浸泡后, 表面出现了明显的“花椰菜状”沉淀物, 这被认为是模拟体液诱导类骨磷灰石形成的典型形貌。通过对比复合涂层与单一 HA 涂层, 发现两者诱导类骨磷灰石的形成能力相当, 这表明制备的 F5C5 复合涂层具有较好的体外生物活性。根据文献 [20], F5C5 涂层材料表面诱导类骨磷灰石的形成应该包括以下步骤: F5C5 涂层中溶出的  $\text{Ca}^{2+}$  与 SBF 溶液中的  $\text{H}^+$  进行离子交换, 使得溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度相对于磷灰石达到过饱和, 促进磷灰石析出; 同时 F5C5 涂层表面也能够形成二氧化硅水合层, 为磷灰石成核提供有利的成核位, 促使材料表面不断地从 SBF 溶液中吸收  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$ , 在材料表面形成无定型 Ca-P 沉积层。随着浸泡时间的延长, 磷灰石层生长成晶体相。

## 2.5 $\text{Ca}^{2+}$ 释放行为

通过将样品浸泡在柠檬酸改性的 PBS 溶液中, 利用 ICP 分析样品中  $\text{Ca}^{2+}$  的溶解行为, 评估样品的相对稳定性, 结果如图 7 所示。涂层样品中  $\text{Ca}^{2+}$  的释放均显示出持续释放动力学, 而没有爆发性的增长。在浸泡 15 天后, 样品释放的  $\text{Ca}^{2+}$  离子总量分别为: FHA 涂层约 119.86 mg/L, F5C5 涂层约 158.80 mg/L, CS 涂层约 195.00 mg/L。三种材料的溶解速率为:  $\text{CS} > \text{F5C5} > \text{FHA}$ 。CS 中  $\text{Ca}^{2+}$  与硅氧四面体 ( $\text{SiO}_4$ ) 结合较弱, 材料表面化学活性较高, 在水溶液中, 材料表面会发生快速的离子交换反应, 因此 CS 溶解速率较快。复合涂层中 FHA 组分的引入明显降低了材料的溶解速率, 表明 FHA 组分是影响复合涂层稳定性的重要因素。

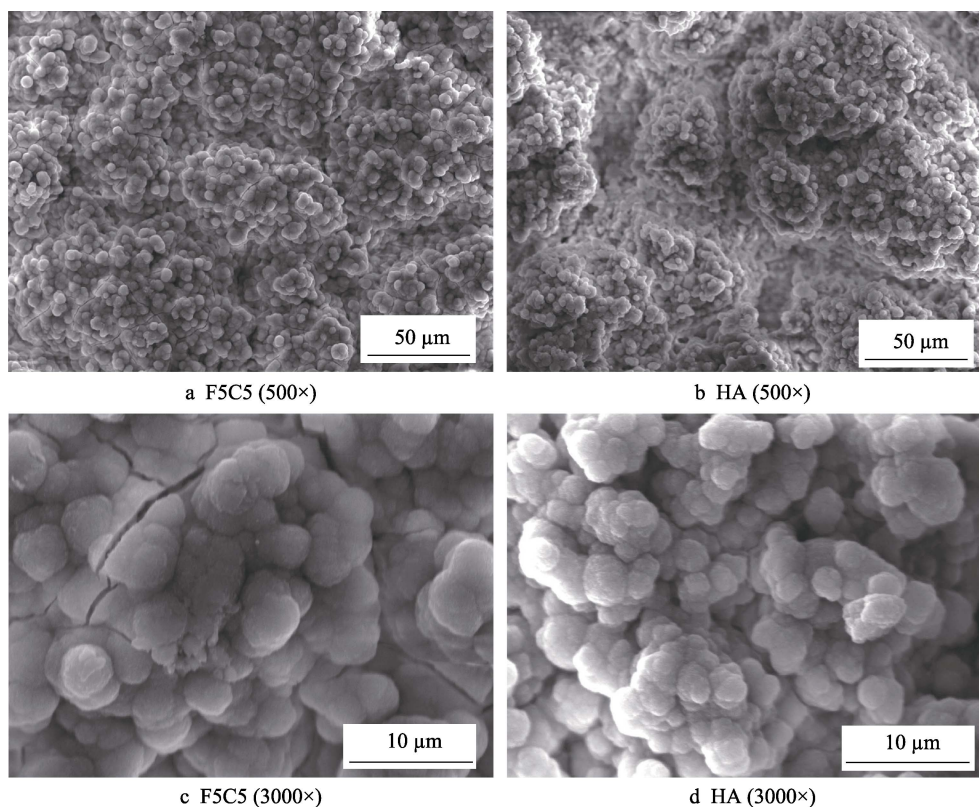


图 6 样品在 SBF 溶液中浸泡 3 天的表面形貌  
Fig.6 Surface morphology of samples immersed in SBF solution for 3 d

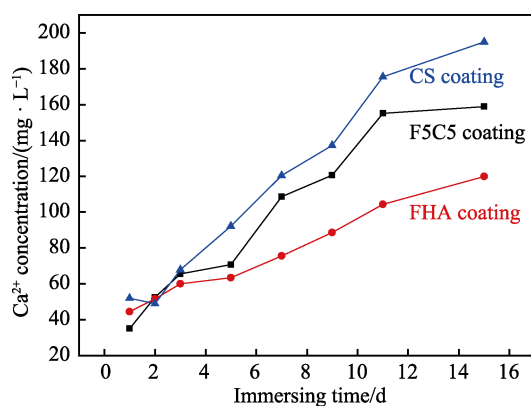


图 7 柠檬酸改性的 PBS 溶液中涂层的溶解行为  
Fig.7 Dissolution behavior of the coatings in a citrate-modified PBS solution

### 3 结论

1) 采用 SPS 技术在纯钛表面成功制备了 F5C5 复合涂层, 涂层具有粗糙的表面和层片堆叠结构。复合涂层中 FHA 和 CS 两相分布均匀, 结晶性良好。

2) 复合涂层具有良好的耐腐蚀性、生物活性和与基体的结合强度, 类骨磷灰石形成能力与单一 HA 涂层相当。

3) 溶解性测试结果表明: 复合涂层中  $\text{Ca}^{2+}$  的释放速率低于单一 CS 涂层, 复合涂层中 FHA 组分的存在可以有效提高涂层的化学稳定性。

### 参考文献:

- [1] RAMESH S, LOO Z Z, TAN C Y, et al. Characterization of biogenic hydroxyapatite derived from animal bones for biomedical applications[J]. Ceramics international, 2018, 44(9): 10525-10530.
- [2] SANGEETHA K, ASHOK M, GIRIJA E K, et al. Strontium and ciprofloxacin modified hydroxyapatites as functional grafts for bone prostheses[J]. Ceramics international, 2018, 44(12): 13782-13789.
- [3] ZHOU H, LEE J. Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering[J]. Acta biomaterialia, 2011, 7(7): 2769-2781.
- [4] BAI Y, ZHOU S J, SHI L, et al. Fabrication and characterization of suspension plasma-sprayed fluoridated hydroxyapatite coatings for biomedical applications[J]. Journal of thermal spray technology, 2018, 27(6): 747-752.
- [5] YANG Y C, CHANG E. Influence of residual stress on bonding strength and fracture of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V substrate[J]. Biomaterials, 2001, 22(13): 1827-1836.
- [6] ZHENG X, HUANG M, DING C. Bond strength of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti composite coatings[J]. Biomaterials, 2000, 21(8): 841-849.
- [7] CHEN Y, MIAO X. Thermal and chemical stability of fluorohydroxyapatite ceramics with different fluorine contents[J]. Biomaterials, 2005, 26(11): 1205-1210.
- [8] WANG X, ZHOU Y, XIA L, et al. Fabrication of nano-

- structured calcium silicate coatings with enhanced stability, bioactivity and osteogenic and angiogenic activity[J]. *Colloids & surfaces B: Biointerfaces*, 2015, 126: 358-366.
- [9] LIU X, DING C. Plasma sprayed wollastonite/TiO<sub>2</sub> composite coatings on titanium alloys[J]. *Biomaterials*, 2002, 23(20): 4065-4077.
- [10] LIU X Y. Study on plasma sprayed bioactive wollastonite coatings[J]. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Science*, 2005, 4(22): 519-523.
- [11] QU H, WEI M. The effect of fluoride contents in fluoridated hydroxyapatite on osteoblast behavior[J]. *Acta biomaterialia*, 2006, 2(1): 113-119.
- [12] SHI L, BAI Y, SU J, et al. Graphene oxide/fluorhydroxyapatite composites with enhanced chemical stability, mechanical, and biological properties for dental applications[J]. *International journal of applied ceramic technology*, 2017, 14: 1088-1100.
- [13] SHI L, BAI Y, BAI Y L, et al. Fabrication and characterization of carbon nanotubes/fluorhydroxyapatite composites[J]. *Journal of nanoscience & nanotechnology*, 2018, 18(6): 4040-4046.
- [14] 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 biomaterialia*, 2015, 17: 47-55.
- [15] LIU G, GENG X, PANG H, et al. Deposition of nanostructured fluorine-doped hydroxyapatite coating from aqueous dispersion by suspension plasma spray[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(9): 2899-2904.
- [16] XU H, GENG X, LIU G, et al. Deposition, nanostructure and phase composition of suspension plasma-sprayed hydroxyapatite coatings[J]. *Ceramics international*, 2016, 42(7): 8684-8690.
- [17] RAMPON R, MARCHAND O, FILIATRE C, et al. Influence of suspension characteristics on coatings microstructure obtained by suspension plasma spraying[J]. *Surface & coatings technology*, 2008, 202(18): 4337-4342.
- [18] PAWLOWSKI L. Suspension and solution thermal spray coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2009, 203(19): 2807-2829.
- [19] 孟晓明, 叶卫平, 程旭东, 等. 悬浮液等离子喷涂制备的热障涂层微观结构和性能[J]. *材料科学与工艺*, 2013, 21(3): 143-148.
- MENG Xiao-ming, YE Wei-ping, CHENG Xu-dong, et al. Microstructure and performance of TBCs produced by suspension plasma spraying[J]. *Materials science & technology*, 2013, 21(3): 143-148.
- [20] XUE W, LIU X, ZHENG X, et al. Dissolution and mineralization of plasma-sprayed wollastonite coatings with different crystallinity[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200(7): 2420-2427.

(上接第 339 页)

- [39] DUNNE C F, LEVY G K, HAKIMI O, et al. Corrosion behaviour of biodegradable magnesium alloys with hydroxyapatite coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2016, 289: 37-44.
- [40] ASSADIAN M, JAFARI H, GHAFARI SHAHRI S M, et al. Topography, wetting, and corrosion responses of electrodeposited hydroxyapatite and fluoridated hydroxyapatite on magnesium[J]. *Bio-medical materials and engineering*, 2016, 27(2-3): 287-303.
- [41] TALTAUVULL C, TORRES B, LOPEZ A J, et al. Corrosion behaviour of laser surface melted magnesium alloy AZ91D[J]. *Materials & design*, 2014, 57: 40-50.
- [42] POTYOMKIN G V, LIGACHEV A E, ZHIDKOV M V, et al. The change in the surface topography of magnesium under high-flux C ion irradiation[J]. *Journal of physics: Conference series*, 2015, 652: 12005.
- [43] LIU Y, YIN X, ZHANG J, et al. A electro-deposition process for fabrication of biomimetic super-hydrophobic surface and its corrosion resistance on magnesium alloy[J]. *Electrochimica acta*, 2014, 125: 395-403.
- [44] GRAY-MUNRO J, CAMPBELL J. Mimicking the hierarchical surface topography and superhydrophobicity of the lotus leaf on magnesium alloy AZ31[J]. *Materials letters*, 2017, 189: 271-274.
- [45] SU Q, XU J, WANG C, et al. The fabrication of micro-array channels with the ultrafine-grained LZ91 Mg-Li alloy by micro-embossing[J]. *Micromachines*, 2018, 9(2): 55.
- [46] ISKANDAR M E, ASLANI A, TIAN Q, et al. Nanostructured calcium phosphate coatings on magnesium alloys: Characterization and cytocompatibility with mesenchymal stem cells[J]. *Journal of materials science: Materials in medicine*, 2015, 26(5): 189.
- [47] SHEN S, CAI S, BAO X, et al. Biomimetic fluoridated hydroxyapatite coating with micron/nano-topography on magnesium alloy for orthopaedic application[J]. *Chemical engineering journal*, 2018, 339: 7-13.
- [48] ZHANG L, PEI J, WANG H, et al. Facile preparation of poly(lactic acid)/brushite bilayer coating on biodegradable magnesium alloys with multiple functionalities for orthopedic application[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(11): 9437-9448.
- [49] YANG G, YANG H, SHI L, et al. Enhancing corrosion resistance, osteoinduction, and antibacterial properties by Zn/Sr additional surface modification of magnesium alloy[J]. *ACS biomaterials science & engineering*, 2018, 4(12): 4289-4298.
- [50] MA N, CHEN Y, ZHAO S, et al. Preparation of superhydrophobic and superoleophobic Al-Mg alloy surface via simple, environmentally friendly method[J]. *Journal of materials research*, 2018, 33(22): 3818-3826.