

钛合金表面生物活性涂层的发展历程及趋势研究

Study on Development and Tendency of Bioactive Coatings on Titanium Alloys Surface

刘世敏^{1,2}, 周 宇¹

(1 天津大学 材料学院, 天津 300072;

(2 天津商业大学 商学院, 天津 300134)

LIU Shi-min^{1,2}, ZHOU Yu¹

(1 School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2 Business School, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

摘要: 钛及钛合金表面经常被涂覆上羟基磷灰石使其获得良好的生物学性能。指出了对钛及钛合金表面制备羟基磷灰石涂层的研究依次经历了单一羟基磷灰石涂层、复合涂层、纳米涂层、梯度涂层几个阶段, 分别分析了不同的涂层所面临的问题, 提出了纳米梯度涂层是将来钛和钛合金表面涂层发展的新方向。

关键词: 钛合金; 生物活性涂层; 羟基磷灰石; 纳米涂层; 梯度涂层

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2009)07-0088-05

Abstract: Hydroxyapatite is usually prepared on the titanium and titanium alloys surface in order to get bioactive coatings. The research goes through four stages, such as single ordinary hydroxyapatite coating, composite coating, nano coating, and gradient coating. The questions of different coatings are analyzed. The nanostructure gradient coatings will be a new direction for the coating on the titanium and its alloys surface.

Key words: titanium alloy; bioactive coating; hydroxyapatite; nano coating; gradient coating

羟基磷灰石(hydroxyapatite, 简称 HA), 其组成及结构类似于自然骨, 对人体无毒、无害, 具有很好的生物相容性和生物活性, 能诱导和促进骨组织生长, 但是 HA 脆性大、强度低, 从而限制了它在人体负重部位的应用^[1,2]。而医用钛或钛合金具有良好的力学性能, 但属生物惰性材料, 不能与骨形成化学键合, 为了取得两种材料的优势互补, 人们将羟基磷灰石陶瓷涂覆在钛基体上, 以获得良好的生物学性能, 在人工关节等医学领域得到广泛应用^[3]。随着人们对生物材料表面改性研究的不断深入, 制备 HA 涂层的方法越来越多样化。同时, 涂层表面的成分与结构也在不断优化。纵观生物材料表面涂层材料的发展历程, 依次经历了下面的几个阶段。

1 单一 HA 涂层

为了获得纯 HA 的单一成分涂层, 人们采用了多种方法制备, 如 M. C. Kuo、肖秀峰等人用电化学沉积的方法制得了 HA 涂层^[4-6], 张钊利用射频磁控溅射技术制备了羟基磷灰石生物涂层^[7]。Hae Won Kim

利用溶胶-凝胶法制备了经氟离子掺杂改性的羟基磷灰石涂层^[8]。还有许多学者采用离子束溅射法、浸涂-烧结法、电子束沉积法、高能激光照射、热喷涂、仿生生长等方法制得 HA 生物陶瓷涂层^[9-11]。每种方法都存在不足之处, 目前还没有一种特别满意的制备方法。

因为钛合金和羟基磷灰石热膨胀系数的差异而导致的涂层内部产生内应力, 这种内应力将导致涂层与基体金属间的结合力降低, 上述的各种方法都没有彻底解决这个问题。因此, 单一的羟基磷灰石涂层并不能够满足种植体的生物学要求。近年来, 人们围绕着如何提高 HA 涂层材料的界面强度问题展开了广泛的研究, 取得了一定的成果。

2 复合涂层

在涂层中引入添加剂制备复合涂层是提高结合强度的方法之一。添加剂通常包括 Ag, Ti, TiO₂、碳纤维等。近年来迅速发展起来的复合涂层, 以其独特的化学、生物、物理力学性能, 在生物医用材料中得到广泛

应用。

肖秀峰等利用水热电沉积的方法,在羟基磷灰石涂层的电解液中加入 Ti 粉,制备了 HA/Ti 复合涂层,500℃下加热 2h, HA/Ti 复合涂层的结合强度为 18.4 MPa,明显高于纯 HA 的结合强度, Ti 粉的加入提高了涂层的结合强度,模拟体液浸泡 7 天后,涂层表层形成一层碳磷灰石^[12]。刘榕芳等在电解液中加入 Ag 粉,通过复合电沉积技术制备 HA/Ag 复合涂层,这主要是考虑到 Ag 的热膨胀系数比 HA 的高,使 HA 从烧结温度冷却到室温的过程中产生压应力,可有效抑制裂纹的扩展,提高 HA 生物复合的材料韧性。此外, Ag 除了有强韧化作用外,还有抗菌效果,以及抗氧化、抗腐蚀等特征^[13]。陈晓明采用两步涂烧法先在钛合金表面搪烧一层化学性质稳定的玻璃过渡层,再在过渡层上涂烧多孔生物玻璃陶瓷涂层,制备出防组织液渗透、结合强度高、生物相容性好的复合生物活性陶瓷涂层^[14]。Daqing Wei 在已经具有一层 TiO₂ 膜的钛合金表面通过离子溅射的方法制备了 HA 涂层,再经过 800℃的热处理形成了 HA/TiO₂ 复合涂层^[15]。

自然界中一些生物体(如动物骨组织、贝壳、珍珠等)是通过无机物和有机物之间奇特的相互作用而成的具有优异力学性能的生物复合物,其中的无机相呈纳米状态分散在有机相中,起弥散增强的作用,得益于这方面的启发,把胶原蛋白、牛血清蛋白、壳聚糖等有机物质加入涂层中,对改善涂层的性能有一定的作用。

S. Manara 利用电化学沉积工艺在钛合金表面制备了 HA 和胶原蛋白的复合层^[16]。褚振华通过仿生生长方法,将预处理后的钛片浸入到添加有牛血清蛋白(BSA)的模拟体液中,使钙磷盐和 BSA 共沉积到钛合金的表面,制备生物活性涂层。结果表明: BSA 通过化学作用和钙磷盐共沉积到基体表面,并且 BSA 具有细化涂层晶粒的作用^[17]。余晓阳用电沉积方法制备了树枝形聚合物/羟基磷灰石复合涂层,涂层在模拟体液中阳极极化曲线的测试表明:复合涂层具有优良的耐腐蚀性能;复合涂层与钛基体的结合强度也比较高^[18]。孔丽君等制备了纳米羟基磷灰石/壳聚糖复合支架,对于骨修复起到很好的作用^[19]。

近年来,对复合涂层的研究引起各国研究者的广泛关注,并进行了大量的研究工作,但还面临着许多研究课题,如在电沉积镀层的制备中,电沉积机理还需深入探讨,颗粒在镀层中的行为与作用机制还有待进一步研究,涂层与基体之间的结合强度还有待进一步提高,许多科研成果停留在实验室水平,所以在提高科研成果的转化率方面还应加大力度。

3 纳米涂层

纳米材料是 20 世纪 80 年代发展起来的新型材料,由直径在 1~100nm 尺寸范围的超细颗粒组成的固体材料。纳米复合涂层中纳米颗粒具有巨大的比表面积、低温烧结、高活性等特异性能。纳米级羟基磷灰石生物材料改进了传统羟基磷灰石生物材料的力学性能。例如,纯羟基磷灰石生物陶瓷脆性大,抗弯强度低,不能很好地满足临床需要^[20],如果将羟基磷灰石纳米化,不仅使烧结温度降低,还可以显著提高陶瓷材料的强度、硬度、韧性和超塑性^[21]。因为纳米级 HA 涂层内部缺陷较少,表面颗粒均匀,且颗粒之间结合更紧密,抗剥脱和抗降解能力强,同时纳米级材料具有表面效应和体积效应,易与其它原子相结合而稳定下来。体外试验证实,纳米级的 HA, Al₂O₃ 和 TiO₂ 材料能促进成骨细胞的生长、黏附、增殖以及基质的合成,有良好的骨结合效应。

对纳米涂层的研究也经历了纳米 HA 涂层和纳米复合涂层的阶段。F. Chen 用电泳沉积的方法在钛表面制备了纳米 HA^[22]。Onder Albayrak 等人在 Ti6Al4V 表面首先沉积一层纳米 TiO₂ 膜,然后把利用化学沉积的方法首先制得的纳米 HA 电泳沉积在 Ti6Al4V 基体表面,实验表明涂层与基体之间的结合强度大大提高,纳米 TiO₂ 膜阻止了 HA 的分解。另外实验发现:在沉积纳米 TiO₂ 膜的过程中,降低沉积电压将有助于减少涂层表面裂纹的产生,增加整个涂层的结合强度,最高达到 21.0 MPa^[23]。王周成也采用电泳沉积法在钛合金基体上制备了 YSZ/HA 纳米复合涂层,YSZ/HA 的复合缓和了 HA 涂层与钛合金基体之间的热膨胀系数失配现象,改善了涂层与基体之间的结合强度^[24]。韩会娟采用电泳沉积的方法在医用金属钛表面沉积纳米羟基磷灰石/多壁碳纳米管复合涂层。所制备的复合涂层可显著增强其与基底材料的结合力,而且具有良好的生物相容性。Julia Kunze 等人研究了具有不同的结构的 TiO₂ 膜的钛基体在模拟体液中仿生生长 HA 的情况,结果表明:如果是具有瑞钛矿结构的纳米 TiO₂ 管,HA 在其上的生长速度比较快,在两天的时间内将达到 6nm 的厚度^[25]。王月勤等人在 NaF 和 H₃PO₄ 水溶液体系中,用电化学阳极氧化法在钛板表面形成一层直径约 100nm 左右,结构为瑞钛矿的 TiO₂ 纳米管阵列。随后在阳极氧化的钛基材表面沉积磷酸钙盐涂层,再经碱热处理使磷酸钙涂层转变为羟基磷灰石涂层。HA 涂层在人体模拟体液中的电化性能优于纯钛,二氧化钛氧化膜能阻止体液对基体钛的侵蚀及金属离子向

肌体的游离^[26]。王周成等人也进行了类似的研究。实验结果表明,以磷酸为电解液时钛表面仅生成锐钛矿相的 TiO_2 ,而以硫酸为电解液时钛表面生成锐钛矿和金红石两种晶相的 TiO_2 ^[27]。A. Kar, Seung-Han Oh 等人对此研究也有很大的兴趣^[28, 29]。

上述研究在改进涂层与基体金属之间的结合强度方面取得了一定的成绩,但纳米微粒在镀层中的均匀分散,以及纳米颗粒在镀层中的表征等方面还有待进一步工作。采用多种制备方法相结合,通过调整涂层的组成和结构,结合纳米材料的特性能研制界面结合强度高和植入稳定性良好的仿生生物材料将会越来越多地投入临床应用。

4 梯度涂层

梯度涂层是指涂层材料的组成和结构从基体到表面连续变化,使涂层的性能和功能也呈现梯度变化的一种新型功能性材料。涂层的梯度设计包括成分递变和结构递变。固体微粒的含量沿着镀层方向呈梯度分布,称为成分递变。至于 HA 梯度涂层,就是从基体金属表面 HA 的含量逐渐增加,至涂层表面 HA 的含量达到最大,而涂层中的另一种成分含量的变化趋势与 HA 相反。结构递变是指镀层微粒的结构发生递变,如由致密结构到多孔结构的递变。这种梯度设计,使层间的热膨胀系数匹配,减小材料界面的残余应力,从而提高界面结合强度,减少因涂层脱落造成的种植体失效事件的发生。“梯度化”作为一种材料的设计思想和结构控制方法,它的应用已经从航空航天等领域扩展到生物医学领域,具有广泛的应用前景。

Jan Werner 设计了适合生物细胞生长的表面多孔内部致密的梯度结构的 HA 涂层,孔的尺寸在 70~200 μm 之间,与具有多孔结构的非梯度 HA 涂层相比,结合强度提高 50%,生物学试验表明细胞在涂层上生长良好^[30]。Lin Zhu 首先采用阳极预氧化的方法在钛表面产生一层致密的 TiO_2 膜,再利用微弧氧化技术生成一层表面具有多孔结构的 TiO_2 膜,抗腐蚀试验以及细胞试验表明这一梯度涂层具有很好的抗腐蚀性以及生物活性^[31]。J. Maa, Xianwei Meng 用电沉积的方法制得了具有多孔结构的 HA,通过控制工艺条件,使其结构从金属基底致密结构过度至涂层表面疏松结构,实现结构的梯度分布^[32, 33]。

宁成云采用等离子喷涂法在钛合金基体上制备出 HA/ ZrO_2 功能梯度涂层,对涂层表面 HA 的显微结构进行分析表明:HA/ ZrO_2 功能梯度涂层表面粗糙多孔,有利于材料与骨组织间的结合^[34]。全仁夫等人做

了二氧化锆梯度复合羟基磷灰石的生物相容性研究,小鼠急性毒性实验表明:3 周内小鼠无死亡;3 天内各组动物未见中毒症状或不良反应,兔肌肉和骨内植入实验结果为植入体内后,无明显异物反应;材料与受体骨发生牢固的生物键合,具有良好的骨诱导作用^[35]。蔡建平等人也报道了采用这种方法制备羟基磷灰石涂层,指出此涂层设计成梯度功能涂层是解决涂层与基体热应力的行之有效的方法之一。目前已在钛合金 Ti6Al4V 基体上成功地制备了等离子喷涂羟基磷灰石梯度功能涂层,在生物医学上得到应用^[36]。R. Roop Kumar 等将不同配比的 HA 及 Ti 粉末混合涂覆在钛合金 Ti6Al4V 基体上,制备功能梯度生物活性涂层^[37]。陈晓明等人研究了羟基磷灰石颗粒、生物玻璃颗粒在醋酸介质中的电泳沉积规律,利用它们不同的沉积规律设计了羟基磷灰石/生物玻璃梯度沉积装置。电子探针分析表明涂层元素沿着横截面呈梯度分布^[38]。李亚东采用溶胶-凝胶法在 NiTi 合金基体上制备出 TiO_2 - SiO_2 -HA 梯度生物活性薄膜,SEM、XRD 和 FTIR 的测试结果表明:外层的 HA 薄膜呈多孔网状;电化学腐蚀测试表明,生物活性薄膜的抗腐蚀性进一步增强^[39]。马楚凡采用微弧氧化和电泳沉积复合的方法,在钛样品表面沉积了 HA/ TiO_2 复合涂层,形成的复合涂层由内层致密的 TiO_2 层、中间 HA/ TiO_2 混合过渡层和外层 HA 层构成,其中 HA 含量呈梯度变化,使 TiO_2 层逐渐向 HA 层过渡,涂层具有很好的生物学和力学性能^[40]。还有很多学者从事了相关的研究,并对微观结构进行了分析^[34, 45]。

梯度功能性涂层对涂层和钛合金基体间弹性模量和热膨胀系数的不匹配提供了一个缓冲作用,减缓了应力的集中。所以梯度涂层的开发将是一个大的趋势。目前,人们在梯度功能材料的设计、制备、特性评价研究过程中,还面临着许多研究课题^[46]。如在实际应用中,人们多采用多层成分阶梯型变化来代替梯度变化的特点,使得现有的材料性能评价的原理和测量方法不能完全满足梯度材料性能评价的需求,从目前研究现状来看,梯度涂层性能评价还欠完善,需要建立新的评价理论和方法,提出合理的评价标准,使梯度材料性能评价标准化。同时,要开发新的、经济的梯度涂层的制备方法和工艺。

5 纳米梯度涂层

基于梯度材料和纳米材料各自的优越性能,梯度功能材料与纳米材料的完美结合将是 21 世纪生物材料科学发展的主导方向之一。纳米级 HA 梯度涂层

是将纳米级的 HA 或者其他纳米颗粒多层涂于钛合金表面,使两者实现连续无界面的材料成分和结构过渡,不但可以提高涂层和基体之间的结合强度,而且可以改善植入体-骨界面的结合情况。研究表明,纳米级 HA 梯度涂层的降解速度慢于普通级 HA 梯度涂层,且成骨细胞形态也均优于 HA 梯度涂层组和 Ti 组。纳米级 HA 梯度涂层材料能促进成骨细胞表型因子的表达。

国内外也已经有学者进行了这方面的研究。如谢鑫荟用低温烧结法在钛合金表面制备生物玻璃/纳米羟基磷灰石梯度涂层,电镜结果显示梯度涂层呈多孔状,表面分布均匀的杆状纳米羟基磷灰石晶体,基底部与钛合金形成致密结合,未发现细微的裂纹,抗拉试验显示梯度涂层与钛合金之间的结合强度达到 $(39.7 \pm 4.4) \text{ MPa}^{[47]}$ 。

在制备纳米涂层和梯度涂层过程中遇到的问题有可能在纳米梯度涂层的制备中同时存在,所以应该加大科研力度,通过科学合理的涂层设计和恰当的制备方法和工艺解决出现的新问题。随着研究的不断深入,纳米梯度材料在生物医学领域将有巨大的应用前景。

6 结束语

钛及钛合金是骨组织或牙体组织的良好代用品,因此,其表面的生物活性化研究是很有实用价值的课题。经过长期的发展,对钛及钛合金的表面涂层的制备取得了很大的进步,由最早的单一 HA 涂层发展到复合涂层、纳米涂层、梯度涂层,这些涂层提高了植入体的生物活性。而纳米结构的涂层和梯度涂层从很大程度上解决了涂层与基体的结合强度问题。因此,将梯度涂层技术与纳米技术有机地结合起来,是将来钛合金表面涂层发展的新方向。如何既能提高材料的界面结合强度和涂层的厚度,又能够保证涂层的稳定性和生物活性则成为目前研究的中心内容。可以预测,这些研究成果的应用对植入体在临床获得良好的应用效果具有重要意义。

参考文献

- [1] 朱景川,储成林,尹钟大. 羟基磷灰石/钛生物功能梯度材料种植体与骨的结合强度[J]. 稀有金属材料与工程,2003,32(6):432-433.
- [2] 徐启文,黄岳山,吴效明. 羟基磷灰石生物陶瓷及涂层制备技术的研究进展[J]. 北京生物医学工程,2003,(3):228-231.
- [3] 黄永玲. 羟基磷灰石涂层人工关节应用研究[J]. 材料工程,2002,(11):35-36.
- [4] KUO M C, YEN S K. The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature

- [J]. Materials Science and Engineering, 2002, 20(5):153-160.
- [5] 肖秀峰,徐艺展,唐晓恋,等. 模拟体液中电沉积制备磷酸钙盐涂层的研究[J]. 电镀与精饰,2005,(3):1-3.
- [6] 韩庆荣,陈晓明. 电沉积生物活性陶瓷涂层技术[J]. 材料工程,2001,(3):45-46.
- [7] 张钊,赵玉涛,林东洋,等. 射频磁控溅射技术制备羟基磷灰石生物涂层及其微结构[J]. 硅酸盐学报,2004,(7):849-850.
- [8] KIM H W, KONG Y M, BAE C J, et al. Sol-gel derived fluor hydroxyapatite biocoatings on zirconia substrate [J]. Biomaterials, 2004, 25(7):2919-2926.
- [9] WEN H B, WOLKE J G C, WIJN J R, et al. Fast precipitation of calcium phosphate layers on titanium induced by simple chemical treatments[J]. Biomaterials, 1997, 18(11):1471-1478.
- [10] LIU X Y, CHUB P K, DING C X. Surface modification of titanium, titanium alloys and related materials for biomedical applications[J]. Materials Science and Engineering, 2004, 47(11):49-51.
- [11] CHEN M F, YANG X J, LIU Y. Study on the formation of an apatite layer on NiTi shape memory alloy using a chemical treatment method [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 173(8):229-234.
- [12] 肖秀峰,刘榕芳,郑炀曾. 水热电沉积羟基磷灰石/Ti复合涂层的研究[J]. 无机化学学报,2004,20(11):1289-1290.
- [13] 刘榕芳,肖秀峰,许道璇. 复合电沉积制备了HA/Ag生物陶瓷涂层[J]. 硅酸盐学报,2003,(6):615-619.
- [14] 陈晓明,闫玉华,李志刚,等. 钛合金表面涂烧生物活性玻璃陶瓷涂层的性能与结构[J]. 硅酸盐学报,1999,27,(1):54-57.
- [15] WEI D Q, ZHOU Y, JIA D C, et al. Formation of $\text{CaTiO}_3/\text{TiO}_2$ composite coating on titanium alloy for biomedical applications [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials, 2008, 84B:444-451.
- [16] MANARA S, PAOLUCCI F, PALAZZO B, et al. Electrochemically assisted deposition of biomimetic hydroxyapatite collagen coatings on titanium plate [J]. Inorganica Chimica Acta, 2008, 361(5):1634-1645.
- [17] 褚振华,崔振铎,魏强,等. Ti合金表面沉积羟基磷灰石-牛血清蛋白生物活性涂层[J]. 功能材料,2007,(11):1881-1882.
- [18] 余晓阳,吴霞琴,张凡. 电沉积PAMAM/羟基磷灰石复合涂层的研究[J]. 应用化学,2006,(9):970-971.
- [19] 孔丽君,敖强,王爱军. 仿生多层纳米羟基磷灰石/壳聚糖复合支架对兔骨缺损的修复[J]. 中国组织工程研究与临床康复,2007,11(5):815-816.
- [20] GREENSPAN D C. Bioactive ceramic implant materials[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1999, 4(4):389-393.
- [21] WEBSTER T J, SIEGEL R W, BIZIOS R. Nanoceramic surface roughness enhances osteoblast and osteoclast functions for improved orthopaedic/dental implant efficacy [J]. Scripta Materialia, 2001, 44(8):1639-1642.
- [22] CHEN F, LAM W M, LIN C J. Biocompatibility of electrophoretic deposition of nanostructured hydroxyapatite coating on roughen titanium surface: In vitro evaluation using mesenchymal stem cells [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2004, (2):183-185.

- [23] ALBAYAK O, EFATWANI O, ALTINTAS S. Hydroxyapatite coating on titanium substrate by electrophoretic deposition method: Effects of titanium dioxide inner layer on adhesion strength and hydroxyapatite decomposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(11): 2482–2487.
- [24] 王周成, 唐毅, 黄龙门, 等. 钛合金表面电泳沉积法制备 YSZ/HAp 纳米复合涂层[J]. 功能材料, 2006, 37(6): 45–48.
- [25] 韩会娟, 张帆, 张亚菲, 等. 电泳沉积羟基磷灰石/碳纳米管复合涂层[J]. 厦门大学学报, 2006, (9): 594–595.
- [26] 王月勤, 陶杰, 何娉婷. 二氧化钛纳米管上电沉积羟基磷灰石[J]. 材料科学与工程学报, 2007, (4): 49–251.
- [27] 王周成, 黄龙门, 唐毅. 钛表面制备多孔氧化膜的研究[J]. 厦门大学学报, 2006, (9): 677–678.
- [28] KAR A, RAJA K S, MISRA M. Electrodeposition of hydroxyapatite onto nanotubular TiO₂ for implant applications[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(3): 3723–3731.
- [29] OH S H, FINONES R R, DARAIO C et al. Growth of nanoscale hydroxyapatite using chemically treated titanium oxide nanotubes[J]. Biomaterials, 2005, 26(8): 4938–4943.
- [30] WERNER J, LINNER-KRCMAR B, FRIESS W, et al. Mechanical properties and in vitro cell compatibility of hydroxyapatite ceramics with graded pore structure[J]. Biomaterials, 2002, 23(11): 4285–4294.
- [31] ZHU L, YE X, TANG G X. Corrosion test, cell behavior test, and in vivo study of gradient TiO₂ layers produced by compound electrochemical oxidation[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2006, 78A: 515–522.
- [32] MAA J, WANG C, PENG B K W. Electrophoretic deposition of porous hydroxyapatite scaffold[J]. Biomaterials, 2003, 24(9): 3505–3510.
- [33] MENG X W, KWON T Y, YANG Y Z, et al. Effects of applied voltages on hydroxyapatite coating of titanium by electrophoretic deposition[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2005, 78B: 373–377.
- [34] 宁成云, 王迎军. HA/ZrO₂ 功能梯度涂层中羟基磷灰石的超微结构分析[J]. 中国材料科技与设备(双月刊), 2007, (3): 61–63.
- [35] 全仁夫, 杨迪生. 二氧化锆梯度复合羟基磷灰石的生物相容性研究[J]. 中国修复重建外科杂志, 2006, 20(5): 569–570.
- [36] 蔡建平, 李波. 等离子喷涂羟基磷灰石涂层的结合强度[J]. 材料保护, 2002, 33(9): 35–37.
- [37] KUMAR R, WANG M. Functionally graded bioactive coatings of hydroxyapatite/titanium oxide composite system[J]. Materials Letters, 2002, 55(6): 133–137.
- [38] 陈晓明. 电泳沉积制备羟基磷灰石/生物玻璃梯度涂层的研究[J]. 材料科学与工程, 2002, (4): 546–548.
- [39] 李亚东, 郭明彬. 医用 NiTi 合金表面双层生物活性薄膜的制备及表征[J]. 大连轻工业学院学报, 2006, 25(3): 197–198.
- [40] 马楚凡, 李冬梅, 李贺军. 微弧氧化和电泳沉积复合制备羟基磷灰石/TiO₂ 复合涂层及其生物学特性[J]. 硅酸盐学报, 2005, (3): 323–324.
- [41] 王迎军. 等离子喷涂生物活性梯度涂层的残余应力与结合强度[J]. 无机材料学报, 1998, 13(4): 449–533.
- [42] 温树林. 生物材料中金属陶瓷界面的微结构[J]. 无机材料学报, 1998, 13(5): 641–647.
- [43] 陈芳萍, 王迎军. 羟基磷灰石梯度涂层材料的结构研究与性能测试[J]. 陶瓷工程, 2000, 34(2): 11–12.
- [44] 徐益, 秦传江, 赵柏森, 等. 羟基磷灰石涂层的界面结构及梯度设计[J]. 表面技术, 2005, (2): 58–60.
- [45] NARAYANAN R, SESHADRI S K. Synthesis and corrosion of functionally gradient TiO₂ and hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 106(3): 406–411.
- [46] 王宏智, 张卫国, 姚素薇. 电沉积梯度功能镀层的研究进展[J]. 电镀与环保, 2001, 21(3): 1–4.
- [47] 谢鑫荟, 汤亭亭, 曾绍先, 等. 生物玻璃/纳米羟基磷灰石梯度涂层的制备及检测[J]. 医用生物力学, 2007, (6): 171–172.

收稿日期: 2008-09-05; 修订日期: 2009-05-10

作者简介: 刘世敏(1976—), 女, 讲师, 在读博士, 研究方向: 生物材料表面改性, 联系地址: 天津市北辰区天津商业大学商学院珠宝系(300134), E-mail: lshm1216@163.com

(上接第 57 页)

- [7] SHINYAMA K, FUJITA S. Electrical conduction and dielectric properties of biodegradable plastics[J]. IEEJ Transaction on Fundamentals and Materials, 2005, 125(3): 204–208.
- [8] SHINYAMA K, FUJITA S. Mechanical and dielectric breakdown properties of biodegradable plastics[J]. IEEJ Transaction on Fundamentals and Materials, 2006, 126(1): 31–36.
- [9] MAENO Y, YAMAGUCHI Y. Effect of glass transition on electrical conduction characteristics of poly-L-lactic acid[J]. IEEJ Transaction on Fundamentals and Materials, 2005, 125(3): 254–260.
- [10] HIRAHARA N, TANAKA T, OHKI Y, et al. Effects of water temperature on degradation of several biodegradable polymers immersed in water[A]. Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating Materials[C]. Japan: 2005.
- [11] GRESSUS C L, BLAISE G. Breakdown phenomena related to trapping/detrapping processes in wide band gap insulators[J]. IEEE

Transaction on Electrical Insulation, 1992, 27(3): 472–481.

- [12] STREITWIESER A, HEATHCOCK C. H. Introduction to Organic Chemistry[M]. New York: Macmillan Publishing Co Inc, 1976.
- [13] DENSLEY R J, BAMJI S S, BULINSKI A T, et al. Water treeing and polymer oxidation[A]. Conference Record of the 1990 IEEE International Symposium[C]. Canada: 1990.

基金项目: 教育部博士点基金(20040056037); 国家自然科学基金资助项目(50777048)

收稿日期: 2008-04-04; 修订日期: 2008-06-02

作者简介: 杜伯学(1961—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事高电压与绝缘技术的科研和教学工作, 联系地址: 天津大学电气与自动化工程学院(300072), E-mail: duboxue@tju.edu.cn