

# 真空和大气等离子喷涂镁黄长石生物活性涂层的对比研究

易德亮<sup>1</sup>, 吴成铁<sup>1</sup>, 马旭兵<sup>2</sup>, 季 珩<sup>3</sup>, 郑学斌<sup>3</sup>, 常 江<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 华东师范大学 生命科学学院, 上海 200062; 3. 中国科学院 上海硫酸盐研究所, 特种无机涂层重点实验室, 上海 200050)

**摘 要:** 大气喷涂法制备的镁黄长石涂层是一种具有优良生物活性的新型骨科移植体涂层材料, 但其结晶度较低, 影响涂层的化学稳定性。本研究采用真空等离子喷涂法在钛合金表面制备了高结晶度的镁黄长石涂层。与大气喷涂镁黄长石涂层相比, 真空喷涂镁黄长石涂层具有更高的磷灰石矿化能力, 在 SBF 中浸泡 6 d 后表面即沉积了一层类骨磷灰石层, 浸泡 14 d 后表面沉积的磷灰石层的厚度约为大气涂层的 4 倍。真空喷涂镁黄长石涂层的离子释放明显低于大气涂层, 显示出更高的化学稳定性。骨髓间充质干细胞在真空和大气喷涂镁黄长石涂层表面粘附和铺展良好, 在两种涂层表面的增殖速度均明显高于 HA 涂层。本研究表明真空等离子喷涂的镁黄长石陶瓷涂层因其显著提高的生物活性及化学稳定性, 可能更适合作为人工关节涂层材料。

**关 键 词:** 镁黄长石涂层; 真空等离子喷涂; 模拟体液; 骨髓间充质干细胞

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## A Comparative Study on Vacuum and Air Plasma Sprayed Bioactive Akermanite Coating

YI De-Liang<sup>1</sup>, WU Cheng-Tie<sup>1</sup>, MA Xu-Bing<sup>2</sup>, JI Heng<sup>3</sup>, ZHENG Xue-Bin<sup>3</sup>, CHANG Jiang<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. School of Life Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China; 3. Key Laboratory of Inorganic Coating Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Air plasma-sprayed akermanite coating is a new type orthopedic implant coating material with high bonding strength and excellent bioactivity. However, its crystallinity is low which affects its chemical stability. In this study, high crystallinity akermanite coating has been prepared using vacuum plasma spray (VPS) method. VPS akermanite coating possesses improved apatite mineralization ability compared with APS coating. An apatite layer has formed on VPS akermanite coating surface after 6 d of immersion into simulated body fluid (SBF), and the thickness of apatite layer on VPS coating is 4 times thicker than that on APS akermanite coating. The ionic release of VPS coating is significantly lower than that of APS coating, showing improved chemical stability. Furthermore, bone marrow stem cells (BMSCs) adhere to and spread well on the surface of both VPS and APS akermanite coating surface without significant difference. The proliferation rate of BMSCs is significantly higher on VPS and APS akermanite coating surface than on HA coating. Our results suggest that vacuum plasma sprayed (VPS) akermanite coating is more suitable as orthopedic implant material due to its improved bioactivity and chemical stability.

**Key words:** akermanite; coating; vacuum plasma spray; simulated body fluid; cell proliferation

收稿日期: 2013-04-25; 收到修改稿日期: 2013-05-22

基金项目: 中国科学院对外合作项目(GJHZ1211); 国家自然科学基金(81190132)

External Cooperation Program of the Chinese Academy of Sciences (GJHZ1211); National Natural Science Foundation of China (81190132)

作者简介: 易德亮(1984-), 男, 博士研究生. E-mail: 279430687@qq.com

通讯作者: 常 江, 教授. E-mail: jchang@mail.sic.ac.cn

钛及其合金因为具有较好的生物相容性、较低的模量以及较高的抗腐蚀性能, 是临床上应用最为广泛的骨植入涂层材料。但是钛合金本身不具有骨传导性能, 植入体内后容易在移植体和骨组织之间产生一层纤维层, 并最终导致移植体松动失效。因此, 需要对钛合金表面进行改性, 使其具备与骨紧密结合的能力。羟基磷灰石(HA)具有与骨相似的成分, 将其作为涂层应用到钛合金表面后, 移植体具有与骨直接结合的能力, 在临床上具有广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。但是 HA 涂层的成骨活性较差<sup>[3]</sup>, 同时其与钛合金基底的结合强度较低<sup>[4]</sup>, 这些缺点使得 HA 涂层的短期骨结合性能较差且长期移植失败率较高。研究者们通过多种方法提高 HA 涂层的性能。Zheng 等<sup>[5]</sup>制备了 HA/Ti 复合涂层, Fu 等<sup>[6]</sup>制备了部分钇稳定 ZrO<sub>2</sub> 和 HA 复合梯度涂层, Khor 等<sup>[4]</sup>制备了 HA/Ti-6Al-4V/YSZ 复合涂层。结果表明, 第二相的复合提高了涂层与基材之间的热膨胀系数匹配, 降低了涂层与基材之间的内应力, 从而增加涂层与基底的结合强度。Patel 等<sup>[7]</sup>制备了 Si 掺杂的 HA 涂层, 发现材料表面的骨沉积效率显著增加。Capuccini 等<sup>[8]</sup>在 Ti 基底上沉积了 Sr 取代的 HA 薄膜, 发现涂层中的 Sr 能提高成骨细胞活性, 诱导骨整合的同时抑制骨吸收<sup>[9]</sup>。这些改进后的 HA 涂层虽然在生物活性和与基底的结合强度方面有所提高, 但实际应用效果仍有待验证。

本课题组前期的研究表明镁黄长石陶瓷具有较好的力学性能, 适中的稳定性以及在 SBF 中诱导磷灰石形成的能力。另外, 镁黄长石陶瓷能支持多种细胞<sup>[10-12]</sup>的贴附, 释放的含有 Ca、Si、Mg 的离子产物能明显刺激多种干细胞<sup>[12-15]</sup>的增殖和成骨分化。体内实验显示其促进骨再生能力高于  $\beta$ -磷酸三钙( $\beta$ -TCP)<sup>[16]</sup>。将镁黄长石用大气等离子喷涂制备成涂层后, 显示出与基底较高的结合强度, 较好的磷灰石矿化能力以及与 HA 涂层相比更高的细胞活性<sup>[17]</sup>。但是由于大气等离子喷涂时, 等离子火焰温度较高, 喷涂时粉体大量分解, 使得制备的镁黄长石涂层中含有较多的无定形相, 结晶度较低。模拟体液浸泡实验显示, 镁黄长石涂层的 Ca<sup>2+</sup>释放较高, 虽然 Ca<sup>2+</sup>的迅速溶出加速了涂层表面的磷灰石矿化, 但离子的大量溶出有可能影响材料的化学稳定性。有研究表明, 无定形相的溶解度要高于结晶相, 一定量的无定形相有可能加速移植体材料与骨之间的固定和促进骨重塑, 但是过多的无定形相将导致涂层迅速溶解, 降低材料的力学性能和与基底的结合强度, 并最终导致移植体固定失效, 影响材料的长期稳定性<sup>[18-19]</sup>。因此, 有必要制备高结晶度

的镁黄长石涂层来提高材料的化学稳定性。与传统大气等离子喷涂相比, 真空等离子喷涂具有射流速度快, 火焰温度较低, 焰流更长, 喷涂室气氛可控等优点, 使用真空等离子喷涂制备的涂层致密, 分解产物较少, 非晶相含量较低<sup>[20]</sup>。在喷涂钛<sup>[21]</sup>、钛合金<sup>[22]</sup>以及羟基磷灰石<sup>[23]</sup>等涂层时能明显减少钛的氧化以及羟基磷灰石的分解和非晶化, 得到性能更好的涂层。因此, 本研究希望通过真空等离子喷涂技术, 制备出结晶度更高的镁黄长石涂层, 并对比真空制备的镁黄长石涂层与大气制备的镁黄长石涂层的稳定性和生物学性能。

## 1 实验方法

### 1.1 真空喷涂镁黄长石涂层的制备和表征

使用真空等离子喷涂, 采用表 1 中的参数, 将 40~80  $\mu\text{m}$  的镁黄长石粉体喷涂于 Ti-6Al-4V 基底上, 制备成镁黄长石涂层。喷涂涂层前, 先对钛合金基底进行前处理。前处理过程为: 将 10 mm×10 mm×2 mm 的钛片清洗去油, 烘干后用喷砂机对表面进行粗糙化处理, 然后用无水乙醇清洗喷沙后的钛片, 烘干备用。大气喷涂镁黄长石涂层步骤与真空涂层类似, 喷涂参数列于表 1。真空喷涂 HA 涂层用作对比, 喷涂参数与真空喷涂镁黄长石涂层相同<sup>[19]</sup>。

用 XRD(D8 advance, Bruker, Germany)表征真空和大气喷涂镁黄长石涂层的晶相, 用场发射扫描电镜(FE-SEM, JSM-6700)观察涂层的表面和打磨截面。

### 1.2 结合强度

涂层与基底的力学强度通过力学测试机(Instron-5592, SATEC, USA)来测定, 参照标准为 ASTM C-633。

### 1.3 磷灰石矿化能力与化学稳定性

涂层的磷灰石矿化能力通过浸泡模拟体液(SBF)

表 1 真空(VPS)和大气(APS)等离子喷涂参数  
Table 1 Parameters for vacuum (VPS) and air (APS) plasma spray

	APS	VPS
Argon plasma gas flow rate /slpm	40	40
Hydrogen plasma gas flow rate /slpm	10	10
Spray distance /mm	120	300
Argon powder carrier gas /slpm	3.5	3.5
Current /A	600	650
Voltage /V	66	65
Powder feed rate /(g·min <sup>-1</sup> )	26	26
Chamber pressure /Pa	—	10 <sup>4</sup> Pa

表征, SBF 中主要成分与人体血浆中的无机成分基本相同, SBF 的配法参见文献[24]。具体实验步骤如下: 将喷涂有镁黄长石的钛合金片(10 mm×10 mm×2 mm)用去离子水和无水乙醇超声清洗后, 放入 15 mL 塑料管中, 加入 10 mL SBF(SBF 的用量为每平方厘米涂层 10 mL)<sup>[25-26]</sup>。将塑料管放入 37℃ 恒温振荡箱中, 振荡频率为 90 r/min。涂层在 SBF 中分别浸泡 2、6、14 d, SBF 每 2 d 更换一次。浸泡完成后, 将涂层从 SBF 中取出来, 用去离子水清洗干净, 然后在 60℃ 烘箱中干燥 24 h。用傅立叶红外光谱(FT-IR, Nicolet Co., USA)测试镁黄长石涂层表面官能团的变化。用 SEM 观察 SBF 浸泡后的涂层表面的形貌。用装配有能量散射谱(EDS)的 SEM 来测试涂层表面和截面的成分。用电感耦合等离子原子发射光谱(ICP, Varian 715-ES)测试 SBF 中  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度。

#### 1.4 细胞粘附和增殖

按照文献[27]中描述的方法分离和培养新西兰大白兔骨髓间充质干细胞(BMSCs)。将样品灭菌后在加有15%胎牛血清(FCS)的 DMEM 培养基中浸泡4 h, 为种植细胞做准备。每个样品表面种植 $2 \times 10^3$ 个细胞(第5代), 使用的培养基为加有15% FCS 的 DMEM, 培养温度为37℃, 湿度95%, 培养气氛为含5%  $\text{CO}_2$  的空气。培养基每两天更换一次, 培养1、3和7 d 后, 样品从培养基中取出, 用含有2.5% 戊二醛的 D-Hanks 溶液固定, 并用不同浓度的乙醇溶液(30%、50%、70%、90%、95%和100%)对样品进行梯度脱水。然后样品放入50% HMDS 溶液和纯 HMDS 各10 min, 最后在通风橱中风干。涂层表面的细胞形貌通过 SEM 观察。

用 MTT 法来测试 BMSCs 在涂层表面的增殖。细胞培养完成后, 从 24 孔板中完全移除培养基, 每孔加入 720  $\mu\text{L}$  新鲜培养基和 80  $\mu\text{L}$  MTT 溶液(5 mg/mL), 在 37℃ 下再培养 4 h。培养完成后, 移除上清液同时加入二甲亚砜(DMSO)溶解紫甲臍。用分光光度计在波长为 490 nm<sup>[28]</sup>处测试溶液

的吸光值。MTT 值用吸光度表示, 吸光度与涂层表面活细胞的数量成正比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶相与结合强度

图 1(a)为真空等离子喷涂(VPS)镁黄长石涂层表面的 SEM 照片, 从图中可以看出 VPS 涂层表面由熔融和半熔融的粉体堆叠而成。APS 镁黄长石涂层和 HA 涂层均具有与 VPS 镁黄长石涂层相似的粗糙表面。VPS 和 APS 镁黄长石涂层的 XRD 图谱如图 2 所示, 从图中可以看出, VPS 涂层和 APS 涂层中的主要晶相都是镁黄长石相, APS 涂层中含有大量的无定形相, 结晶度明显低于 VPS 涂层。APS 镁黄长石涂层的结合强度为 $(42.2 \pm 3.5)$ MPa; VPS 涂层的结合强度为 $(27.8 \pm 4.9)$ MPa, 虽然低于 APS 镁黄长石涂层的结合强度, 但明显高于 HA 涂层 15 MPa 的国际标准(ISO 13779-2)。

真空等离子喷涂时, 因为等离子焰被拉长, 温度略有下降, 使得真空喷涂涂层中具有较多的未熔融颗粒, 而未熔融颗粒保留有粉体的晶相。同时, 熔融粉体的温度有所降低; 且基底因为没有压缩气体冷却, 温度较高, 这就使得真空等离子喷涂时熔融粉体与基底间的温度差小于大气喷涂, 真空喷涂时粉体冷却较缓和, 重结晶时间长于大气喷涂是使得其具有较高结晶度的另一个原因。同时, 因为涂层中含有大量的未熔融颗粒, 降低了涂层与基底的结合强度<sup>[18-19]</sup>。

### 2.2 矿化能力和化学稳定性

VPS 镁黄长石涂层在 SBF 中浸泡 2 d 后, 表面沉积了一些磷灰石颗粒(图 3(a))。浸泡 6 d 后, 涂层表面即覆盖了一层磷灰石矿化层(图 3(b)), 放大图(图 3(c))显示沉积的矿化层具有典型的蠕虫状类骨磷灰石形貌。APS 镁黄长石涂层在 SBF 中的矿化与 VPS 涂层类似(图 3(d~f))。

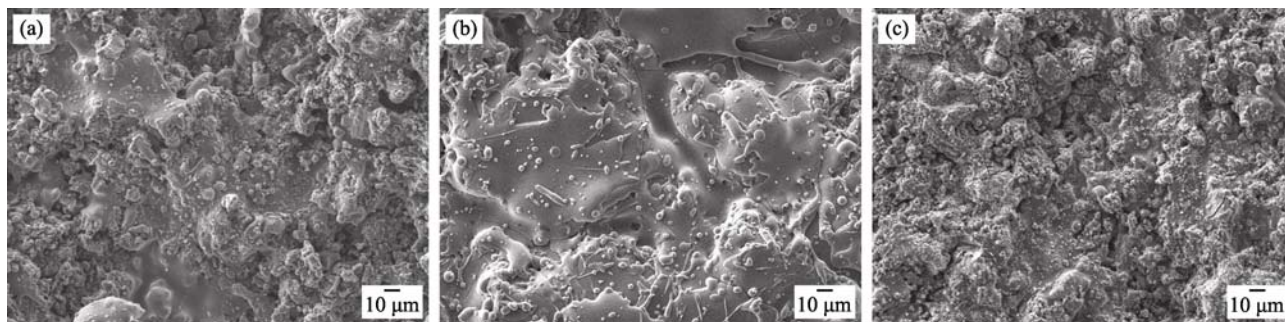


图 1 真空喷涂镁黄长石涂层(a)、大气喷涂镁黄长石涂层(b)和 HA 涂层(c)表面形貌的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of vacuum plasma sprayed (a), air plasma sprayed (b) akermanite coatings and (c) HA coating



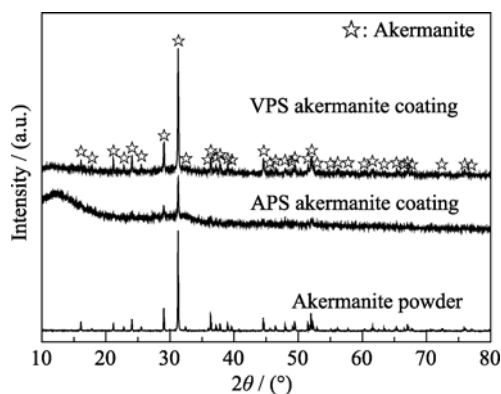


图2 真空喷涂(VPS)镁黄长石涂层与大气喷涂(APS)镁黄长石涂层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of vacuum plasma sprayed (VPS) and air plasma sprayed (APS) akermanite coatings

图4为VPS镁黄长石涂层在SBF中浸泡14 d表面矿化层的FT-IR图谱,在波数为563、601和1100  $\text{cm}^{-1}$ 出现的新峰对应于P-O键的生成<sup>[26,29-30]</sup>。1400~1500  $\text{cm}^{-1}$ 之间的峰对应于 $\text{CO}_3^{2-}$ 的吸收。3700~2500  $\text{cm}^{-1}$ 为与OH有关的吸收峰,1650  $\text{cm}^{-1}$ 处的小峰为水的吸收峰。IR结果进一步证明涂层表面的矿化物为类骨磷灰石。

图5为镁黄长石涂层在SBF中浸泡14 d后打磨截面的SEM照片。从图中可以看出,浸泡后的镁黄长石涂层从外至内明显分为三层,分别为类骨磷灰石层、富硅层和原始涂层。从图中可以看出,

APS涂层的类骨磷灰石矿化层的厚度为2.2  $\mu\text{m}$ ,富硅层的厚度为68.4  $\mu\text{m}$ ;VPS涂层的磷灰石矿化层厚度为8.6  $\mu\text{m}$ ,富硅层厚度为6.3  $\mu\text{m}$ 。图6为VPS和APS镁黄长石涂层在SBF中浸泡的 $\text{Ca}^{2+}$ 溶出曲线,SBF中的 $\text{Ca}^{2+}$ 含量约为100  $\mu\text{g/mL}$ 。从图中可以看出,APS涂层在浸泡前期有一个很大的离子溶出峰,而VPS涂层的溶出峰明显小于APS涂层,且浸泡6 d后溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度明显低于原始SBF中 $\text{Ca}^{2+}$ 的浓度,稳定地维持在50  $\mu\text{g/mL}$ 左右。

大气等离子喷涂时,因为等离子焰温度较高,制备的涂层中含有大量的无定形相。无定形相的溶解度高于结晶相<sup>[18-19]</sup>。APS镁黄长石涂层因为含有大量的无定形相,在SBF中浸泡后,涂层中的离子大量溶出,使溶液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度明显增加,同时形成较厚的富硅层。富硅层是由于涂层内部的离子大量溶出形成的,与原始涂层相比,丧失了原有的部分力学性能,较脆且容易发生断裂<sup>[25,31]</sup>。VPS涂层因为结晶度较高,在SBF中的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 离子溶出明显低于APS涂层。同时产生较薄的富硅层,厚度仅为APS涂层的1/10。对比可知VPS涂层的溶解性要低于APS涂层,化学稳定性远高于APS涂层,其作为移植体涂层后将具有更长的使用寿命,尽管这一结论需要后续体内实验进行验证。另外,VPS涂层浸泡6 d后的 $\text{Ca}^{2+}$ 释放稳定维持在50  $\mu\text{g/mL}$ 左右, $\text{Ca}^{2+}$ 浓度远低于SBF中 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度(100  $\mu\text{g/mL}$ ),这一结果

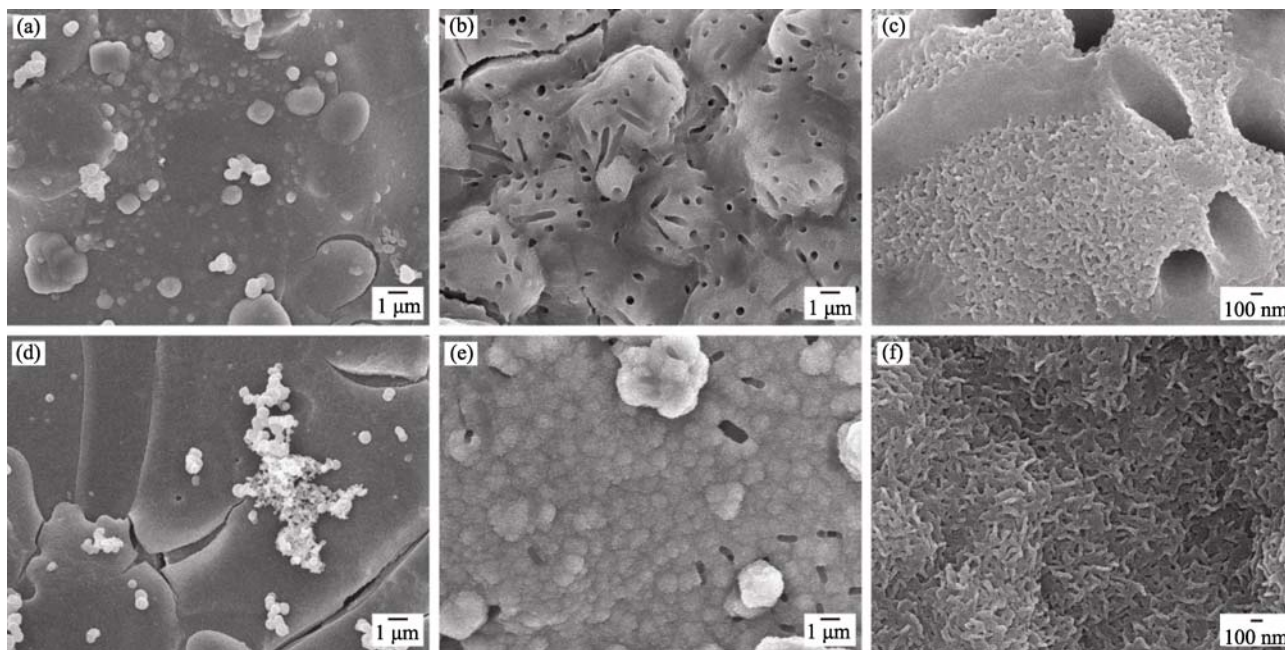


图3 真空喷涂(a~c)和大气喷涂(d~f)镁黄长石涂层在SBF中浸泡2 d (a, d)和6 d (b, e)后的表面形貌SEM照片  
(c)、(f)分别是(b)和(e)的放大照片

Fig. 3 SEM images of vacuum(a-c)and air (d-f) plasma sprayed akermanite coatings after being soaked in SBF for 2 d (a, d) and 6 d (b, e), and magnifications (c and f) of images (b) and (e), respectively

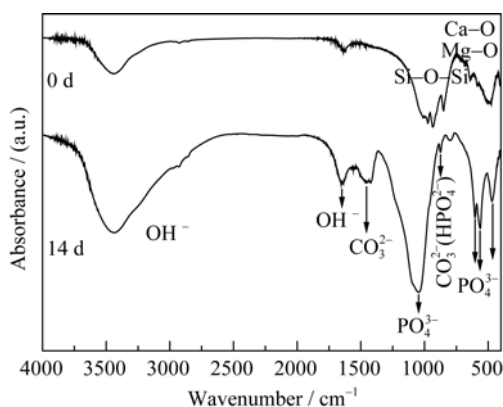


图 4 真空喷涂(VPS)和大气喷涂(APS)镁黄长石涂层 SBF 中浸泡 14 d 后的 FT-IR 图谱

Fig. 4 FT-IR spectra of vacuum plasma sprayed (VPS) and air plasma sprayed (APS) akermanite coatings

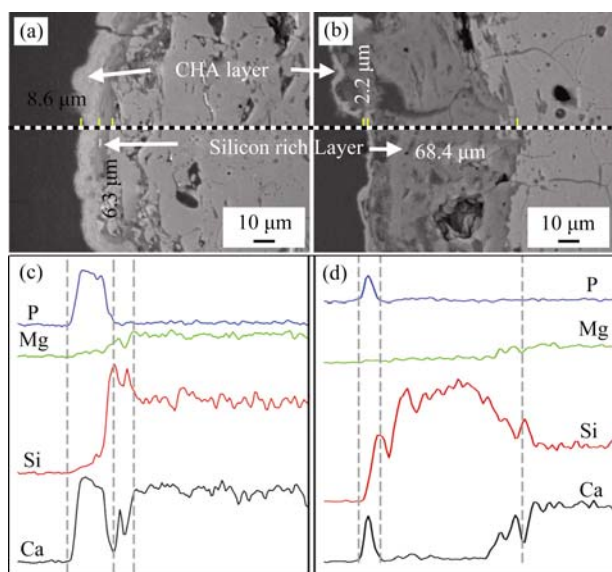


图 5 真空(a)和大气(b)喷涂镁黄长石涂层在 SBF 中浸泡 14 d 后气抛光截面的 SEM 照片以及沿虚线处的 EDS 线扫描图谱 (c、d)

Fig. 5 SEM images of polished cross-section of vacuum (a) and air (b) plasma sprayed akermanite coatings and their EDS linear scanning patterns (c) and (d), respectively, along the dashed line

说明类骨磷灰石在涂层表面稳定持续的矿化。同时, VPS 涂层浸泡后  $\text{Ca}^{2+}$  浓度低于 APS 涂层浸泡后的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度, 说明 VPS 涂层具有更高的矿化效率。这个结论可以在浸泡 14 d 后的截面图(图 5)中得到证实, VPS 涂层表面的磷灰石矿化层厚度约为 APS 涂层表面矿化层厚度的 4 倍。高结晶度的生物活性材料因为溶解性低, 其磷灰石矿化能力一般要低于低结晶度的材料。Xue 等<sup>[18]</sup>研究发现等离子喷涂硅酸钙具有较好的磷灰石矿化能力, 而热处理后的高结晶度的涂层却不具备矿化能力。然而, Wu 等<sup>[32]</sup>用无容器法和热处理制备了不同结晶度的镁黄长石陶瓷小球, 研究发现其矿化能力并不随着材料结晶度增加而降低。同时, Tao 等<sup>[33]</sup>研究表明  $\text{Mg}^{2+}$  具有稳定溶液中无定形磷酸钙的作用, 能暂时阻碍磷灰石的结晶化。这些结果说明材料的结晶度只是影响其矿化能力的一个方面, 材料的制备方法、结构和离子溶出等也是重要的影响因素。将目前的研究汇总, VPS 镁黄长石涂层因为具有较高的结晶度,  $\text{Mg}^{2+}$  的溶出要明显低于 APS 镁黄长石涂层。因此, 在 VPS 镁黄长石涂层中, 因为其释放的  $\text{Mg}^{2+}$  较少,  $\text{Mg}^{2+}$  对磷灰石矿化的抑制作用较小, 反而使得 VPS 镁黄长石涂层具有更高的磷灰石矿化效率。

## 2.3 细胞粘附与增殖

图 7 为骨髓间充质干细胞(BMSCs)在涂层表面培养 3 d 形貌的 SEM 照片。从图中可以看出, 细胞在 VPS 和 APS 涂层表面呈铺展状态, 均能观察到细胞伪足。MTT 测试结果(图 8)表明, 细胞在 VPS 和 APS 镁黄长石涂层表面培养 3 d 和 7 d 后, 增殖速度相差不大, 且明显高于 HA 涂层。这可能是由于 VPS 和 APS 镁黄长石涂层虽然结晶度相差很大, 但化学成分都是镁黄长石, 所以两种涂层的细胞活力相似。先前的研究表明镁黄长石因为其释放的 Si 和 Mg 等离子产物具有促进细胞增殖的作用, 这

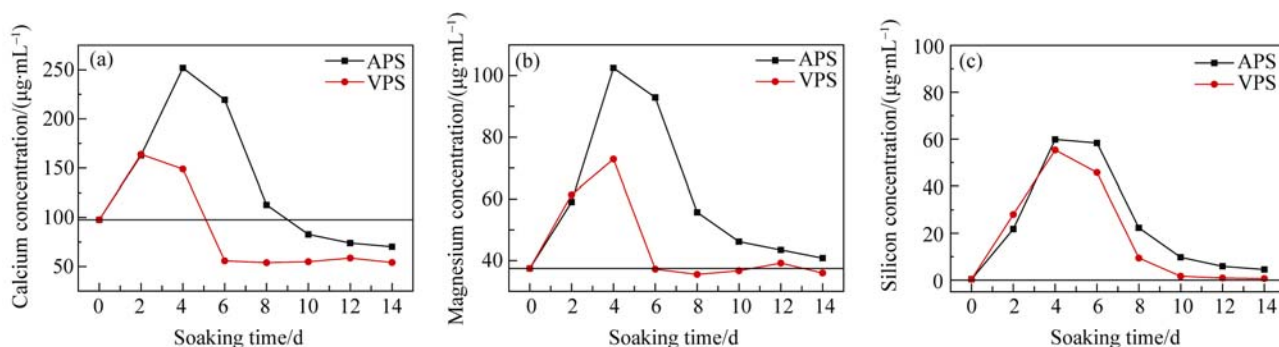


图 6 真空(VPS)和大气(APS)喷涂镁黄长石涂层在 SBF 中  $\text{Ca}^{2+}$ (a)、 $\text{Mg}^{2+}$ (b)和  $\text{SiO}_4^{4-}$ (c)离子溶出曲线

Fig. 6  $\text{Ca}^{2+}$  (a),  $\text{Mg}^{2+}$  (b) and  $\text{SiO}_4^{4-}$  (c) ions dissolution profiles of vacuum plasma sprayed (VPS) and air plasma sprayed (APS) akermanite coatings in SBF



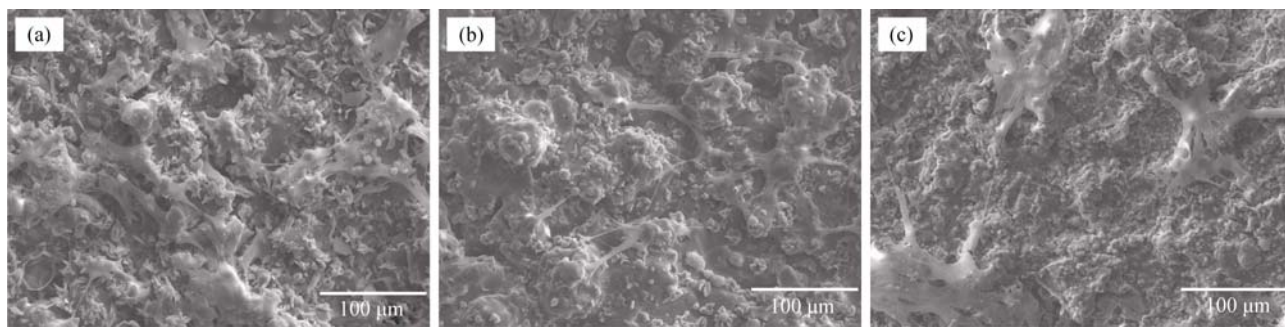


图7 BMSCs在真空(a)和大气(b)喷涂镁黄长石涂层以及(c)HA涂层表面培养3 d的SEM照片

Fig. 7 SEM images of BMSCs cultured on the surface of vacuum plasma sprayed (VPS) (a) and air plasma sprayed (APS) (b) akermanite coatings and HA coating for 3 d

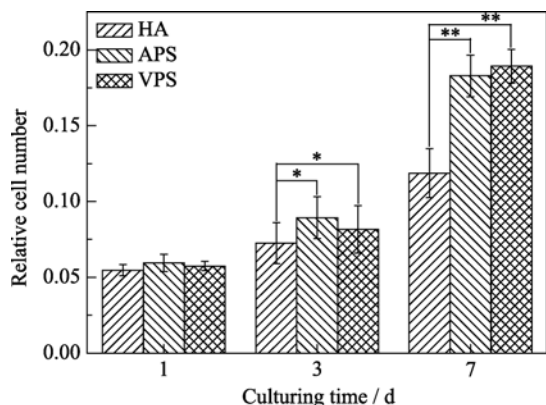


图8 BMSCs在真空喷涂镁黄长石涂层(VPS)和大气喷涂镁黄长石涂层(APS)表面的增殖

Fig. 8 Proliferation of BMSCs on vacuum plasma sprayed (VPS) and air plasma sprayed (APS) akermanite coatings by MTT assay

就使得细胞在镁黄长石涂层表面的增殖高于HA涂层<sup>[12-15,17]</sup>。因此,可以看出,镁黄长石涂层的化学组成是决定其细胞活性的关键因素,制备方法对于其细胞活力影响不大。

### 3 结论

使用真空等离子喷涂制备了结晶度高的镁黄长石涂层,其结合强度为 $(27.8 \pm 4.9)$  MPa,低于大气喷涂镁黄长石涂层,但高于羟基磷灰石涂层。真空与大气喷涂镁黄长石涂层在SBF浸泡相同的时间后,真空涂层表面沉积的磷灰石矿化层更厚,约为大气涂层的4倍。同时,真空镁黄长石涂层的离子溶出更低,形成的富硅层厚度约为后者的1/10,显示出较高的化学稳定性。细胞在真空和大气喷涂镁黄长石涂层表面增殖和粘附良好,增殖速度明显高于HA涂层。真空喷涂镁黄长石涂层具有较高磷灰石矿化能力、稳定性以及良好的细胞相容性,是一种理想的骨科和牙科移植体涂层材料。

### 参考文献:

- [1] Nagano M, Nakamura T, Kokubo T, *et al.* Differences of bone bonding ability and degradation behaviour *in vivo* between amorphous calcium phosphate and highly crystalline hydroxyapatite coating. *Biomaterials*, 1996, **17(18)**: 1771-1777.
- [2] Lin D Y, Wang X X. A novel method to synthesize hydroxyapatite coating with hierarchical structure. *Colloids Surf. B*, 2011, **82(2)**: 637-640.
- [3] Oonishi H, Hench L L, Wilson J, *et al.* Comparative bone growth behavior in granules of bioceramic materials of various sizes. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1999, **44(1)**: 31-43.
- [4] Khor K A, Gu Y W, Pan D, *et al.* Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed HA/YSZ/Ti-6Al-4V composite coatings. *Biomaterials*, 2004, **25(18)**: 4009-4017.
- [5] Zheng X B, Huang M H, Ding C X. Bond strength of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti composite coatings. *Biomaterials*, 2000, **21(8)**: 841-849.
- [6] Fu L, Khor K A, Lim J P. Effects of yttria-stabilized zirconia on plasma-sprayed hydroxyapatite/yttria-stabilized zirconia composite coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85(4)**: 800-806.
- [7] Patel N, Best S M, Bonfield W, *et al.* A comparative study on the *in vivo* behavior of hydroxyapatite and silicon substituted hydroxyapatite granules. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2002, **13(12)**: 1199-1206.
- [8] Lopez-Alvarez M, Solla E L, Gonzalez P, *et al.* Silicon-hydroxyapatite bioactive coatings (Si-HA) from diatomaceous earth and SiO<sub>2</sub>. Study of adhesion and proliferation of osteoblast-like cells. *J. Mater. Sci. : Mater. In Med.*, 2009, **20(5)**: 1131-1136.
- [9] Capuccini C, Torricelli P, Sima F, *et al.* Strontium-substituted hydroxyapatite coatings synthesized by pulsed-laser deposition: *In vitro* osteoblast and osteoclast response. *Acta Biomater.*, 2008, **4(6)**: 1885-1893.
- [10] Wu C T, Chang J, Ni S Y, *et al.* *In vitro* bioactivity of akermanite ceramics. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2006, **76A(1)**: 73-80.
- [11] Sun H, Wu C, Dai K, *et al.* Proliferation and osteoblastic differen-

- tiation of human bone marrow-derived stromal cells on akermanite-bioactive ceramics. *Biomaterials* 2006, **27**(33): 5651–5657.
- [12] Xia L G, Zhang Z Y, Chen L, *et al.* Proliferation and osteogenic differentiation of human periodontal ligament cells on akermanite and beta-tcp bioceramics. *Eur. Cells Mater.* 2011, **22**: 68–83.
- [13] Choi H S, Lim K T, Kim J H, *et al.* Evaluation of novel degradable poly-bioceramic scaffolds of PDLIA/toothapatite/TCP using human dental pulp stem cells for tooth bioengineering. *Tissue Eng. Reg. Med.*, 2010, **7**(5): 481–488.
- [14] Liu G, Wu C T, Fan W, *et al.* The effects of bioactive akermanite on physiochemical, drug-delivery, and biological properties of poly(lactide-co-glycolide) beads. *J. Biomed. Mater. Res. B*, 2011, **96B**(2): 360–368.
- [15] Liu Q H, Cen L, Yin S, *et al.* A comparative study of proliferation and osteogenic differentiation of adipose-derived stem cells on akermanite and beta-TCP ceramics. *Biomaterials*, 2008, **29**(36): 4792–4799.
- [16] Huang Y, Jin X, Zhang X, *et al.* *In vitro* and *in vivo* evaluation of akermanite bioceramics for bone regeneration. *Biomaterials*, 2009, **30**(28): 5041–5048.
- [17] Yi D L, Wu C T, Ma X, *et al.* Preparation and *in vitro* evaluation of plasma-sprayed bioactive akermanite coatings. *Biomed. Mater.*, 2012, **7**(6): 065004–1–9.
- [18] Xue W C, Liu X Y, Zheng X B, *et al.* Dissolution and mineralization of plasma-sprayed wollastonite coatings with different crystallinity. *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **200**(7): 2420–2427.
- [19] Xue W C, Tao S Y, Liu X Y, *et al.* *In vivo* evaluation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings having different crystallinity. *Biomaterials*, 2004, **25**(3): 415–421.
- [20] Schiller G, Henne R H, Lang M, *et al.* Development of vacuum plasma sprayed thin-film SOFC for reduced operating temperature. *Fuel Cells Bull.*, 2000, **3**(21): 7–12.
- [21] Aebli N, Krebs J, Stich H, *et al.* *In vivo* comparison of the osseointegration of vacuum plasma sprayed titanium- and hydroxyapatite-coated implants. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2003, **66A**(2): 356–363.
- [22] Salimijazi H R, Coyle T W, Mostaghimi J. Vacuum plasma spraying: a new concept for manufacturing Ti-6Al-4V structures. *JOM*, 2006, **58**(9): 50–56.
- [23] Chang C, Shi J, Huang J, *et al.* Effects of power level on characteristics of vacuum plasma sprayed hydroxyapatite coating. *J. Therm. Spray Technol.*, 1998, **7**(4): 484–488.
- [24] Kokubo T, Takadama H. How useful is SBF in predicting *in vivo* bone bioactivity? *Biomaterials*, 2006, **27**(15): 2907–2915.
- [25] Liu X Y, Tao S Y, Ding C X. Bioactivity of plasma sprayed dicalcium silicate coatings. *Biomaterials*, 2002, **23**(3): 963–968.
- [26] Liu X, Ding C, Wang Z. Apatite formed on the surface of plasma-sprayed wollastonite coating immersed in simulated body fluid. *Biomaterials*, 2001, **22**(14): 2007–2012.
- [27] Greco S J, Liu K, Rameshwar P. Functional similarities among genes regulated by Oct4 in human mesenchymal and embryonic stem cells. *Stem Cells*, 2007, **25**(12): 3143–3154.
- [28] Li H Y, Hu J, Zhao S, *et al.* Comparative study of the effect of baicalin and its natural analogs on neurons with oxygen and glucose deprivation involving innate immune reaction of TLR2/TNF. *J. Biomed. Biotechnol.*, 2012, **2012**: 267890–1–9.
- [29] Ma J, Chen C Z, Wang D G, *et al.* Synthesis, characterization and *in vitro* bioactivity of magnesium-doped Sol-Gel glass and glass-ceramics. *Ceram. Int.*, 2011, **37**(5): 1637–1644.
- [30] Mirhadi S M, Tavangarian F, Emadi R. Synthesis, characterization and formation mechanism of single-phase nanostructure bredigite powder. *Mater. Sci. Eng. C*, 2012, **32**(2): 133–139.
- [31] Liu X Y, Ding C X. Reactivity of plasma-sprayed wollastonite coating in simulated body fluid. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2002, **59**(2): 259–264.
- [32] Wu C, Zhang M, Zhai D, *et al.* Containerless processing for preparation of akermanite bioceramic spheres with homogeneous structure, tailored bioactivity and degradation. *J. Mater. Chem. B*, 2013, **1**(7): 1019–1026.
- [33] Tao J, Zhou D, Zhang Z, *et al.* Magnesium-aspartate-based crystallization switch inspired from shell molt of crustacean. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 2009, **106**(52): 22096–22101.