

文章编号:1001-3849(2012)04-0014-06

生物活性陶瓷涂层材料的制备及研究进展

林 雪, 郝建军, 刘丽愉

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 介绍了生物活性陶瓷涂层材料的种类以及制备生物活性陶瓷涂层材料的主要方法: 等离子喷涂、溶胶-凝胶法、电沉积和激光熔覆等, 并且介绍了各个方法的对生物陶瓷涂层的工艺参数、界面结合等因素进行分析, 最后展望了生物陶瓷涂层的发展前景, 并提出了生物陶瓷涂层材料今后的研究方向。

关键词: 生物活性陶瓷涂层材料; 制备方法; 研究进展

中图分类号: TQ153.2 文献标识码: A

Preparation and Research Progress of Biological Active Ceramic Coating Material

LIN Xue, HAO Jian-jun, LIU Li-yu

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: In this paper, the classification and preparation methods (plasma spraying, sol-gel, electrodeposition, laser cladding and so on) of biological active ceramic coating material were introduced. The advantages and disadvantages of the methods were briefly described through a comprehensive analysis of process parameters and interface bonding strength of the coating. The developmental prospects and researching direction in future of the biological active ceramic coating were also pointed out.

Keywords: biological active ceramic coating material; preparation method; research progress

引 言

生物材料包括金属材料、陶瓷材料、高分子材料及复合材料等。金属材料具有抗压和抗拉强度高、抗冲击性和延展性好、加工成形性好和质量波动小及可靠性高等优点。生物陶瓷材料作为无机生物医学材料,没有毒副作用,与生物体组织有良好的生物相容性,且具有耐腐蚀等优点。生物陶瓷涂层材料按照功能分为惰性生物陶瓷涂层材料和生物活性陶瓷涂层材料。惰性生物陶瓷涂层材料是指在植入生物体后不与生物体发生相互作用

的涂层材料。在生物环境中能保持稳定,不发生或仅发生微弱化学反应的生物医学材料,包括氧化铝、氧化锆和氮化硅等,涂覆惰性生物陶瓷涂层的植入体植入生物体后,涂层与生物机体组织不发生反应,机体不产生排异现象,在植入体与生物机体之间形成一定厚度的纤维组织。同时机体组织生长到植入体表面,形成机械式固定结合。生物活性陶瓷涂层材料是指在植入生物体的过程中,能够与人体骨细胞和组织发生相互作用,逐渐转变成天然骨的材料。它具有与人体组织很好的生物相容性,其中最典型的为羟基磷灰石涂层材料和钙硅酸盐

收稿日期: 2011-07-05

修回日期: 2011-08-18

涂层材料。生物惰性材料不能与骨组织产生化学结合,只能被纤维结缔组织所包围,其与骨组织的结合和对骨组织生长的促进都不理想,有的材料还可能溶出一些对人体有一定毒性的元素。19世纪70年代,科学家开始将生物活性材料用于人工骨材料^[1],其中应用最广泛的是羟基磷灰石生物活性陶瓷,它是人体硬组织中主要的无机成分,与生物组织有良好的生物相容性,并能与骨组织形成骨性结合。与生物惰性陶瓷涂层形成鲜明的对比,更加说明了生物活性陶瓷涂层的特性及研究意义。本文主要介绍生物活性陶瓷涂层的种类、性能以及等离子喷涂、溶胶-凝胶法、电沉积及激光熔覆等主要制备方法^[2]。

1 生物活性陶瓷涂层的种类

1.1 羟基磷灰石涂层材料

人体骨中的主要成分是 $M_{10}(RO_4)_6(OH)_2$,其中M主要为Ca,R主要为P,其晶体结构完整且为细长针状结构。羟基磷灰石 $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ (简称HA)属六方晶系,其与人体骨中的无机物结构相同,植入人体后无毒、无体外排异反应,具有良好的生物活性和生物相容性^[3],是理想的人体骨替代材料。M Winter等^[4]的研究表明:多孔HA植入生物体内后,能使界面的软硬组织都长入空隙内,形成纤维组织和新生骨组织交叉结合状态,该界面能保持正常的代谢功能,自然骨-HA的界面结合属于生理性结合^[2],但因为韧性和强度低而限制其应用,不能作为硬组织植入承力部件^[5]。

关于HA涂层制备过程中的物理化学变化,目前亦取得一些显著成果。例如,等离子喷涂制备羟基磷灰石涂层过程中,羟基磷灰石粉料被高温等离子体(火焰温度高达10000K)加热并熔化,部分羟基磷灰石分解为 $Ca_{10}(PO_4)_6O$ 、 α -磷酸三钙 $[\alpha-Ca_3(PO_4)_2]$ 、 β -磷酸三钙 $[\beta-Ca_3(PO_4)_2]$ 、磷酸四钙 $(Ca_4P_2O_9)$ 、CaO以及无定形相。

1.2 钙硅酸盐涂层材料

自1969年L L Hench发现某些组成的玻璃能同骨骼形成化学键合以来,生物活性玻璃和 α -W玻璃陶瓷已被广泛地应用于骨组织的修复和重建。发现在模拟体液中,CaO-SiO₂基玻璃表面能形成骨磷灰石层,而CaO-P₂O₅基玻璃表面没有骨磷灰石生成,意味着CaO和SiO₂成分是生物活性玻璃在体内

与骨发生化学键合的主要原因。硅灰石的化学分子式为CaSiO₃,其理论组成为48.3%CaO和51.7%SiO₂。因此,硅灰石在体液中也应具有生物活性,并能诱导骨磷灰石在其表面形成。P Siriphannon等^[6]发现在模拟体液中CaSiO₃陶瓷表面骨磷灰石的形成速度比其他生物玻璃和玻璃陶瓷更快。Liu X Y等^[7]采用等离子火焰球化商用硅灰石粉末(d 为10~100 μ m),以TiC₄合金作为基体材料,制备了硅灰石涂层。硅灰石涂层在TiC₄基体上的拉伸结合强度为42.8MPa。

2 制备生物活性陶瓷涂层的方法

2.1 等离子体喷涂技术

等离子喷涂法^[8]是迄今为止研究最为广泛的制备生物陶瓷涂层的方法。该技术利用等离子枪产生等离子流将生物陶瓷粉料高温加热熔融或接近熔融状态,高速喷至金属基体表面形成涂层。它能在基体与涂层之间提供很高的结合力,并能获得覆盖完整的涂层40~54 μ m。但由于等离子喷涂制备陶瓷涂层的过程中等弧 θ 高达1000 $^{\circ}$ C以上,所以冷却时金属基体与涂层的界面存在很高的残余热应力和缺陷的集中,使得材料的破坏通常发生在界面处,不利于涂层的稳定且涂层与基体界面主要是机械咬合,结合强度也相应受到制约。另外等离子喷涂涂层与金属基体间物理性能差别较大,在界面处会产生较大的内应力,从而降低了涂层与基体的结合强度。Yang等^[9]采用等离子体喷涂技术在Ti和CoCrMo合金上制备了高强度的ZrO₂涂层。研究表明:在钛合金基体上3%Y₂O₃稳定的ZrO₂涂层结合强度为32MPa,而4%GeO₂稳定的ZrO₂涂层结合强度可达68MPa,这是因为4%GeO₂稳定的ZrO₂涂层中四方相ZrO₂粒径较小,涂层的稳定性较好。Lu等^[10-13]利用后处理技术对等离子体喷涂纳米TiO₂涂层进行生物活化处理,获得了既具有良好生物活性和生物相容性,又与钛合金基体结合良好的TiO₂涂层。

近年来发展了在铝合金表面等离子喷涂生物活性梯度涂层的研究,在基体与羟基磷灰石之间形成一个化学组成梯度变化的过渡区域,大大降低了界面处的应力,提高了界面结合强度。Lu等^[14-17]采用等离子体喷涂技术,成功制备了硅灰石和硅酸二钙涂层,另外对透辉石涂层也进行初步探查,并对

这些涂层材料的生物活性和生物相容性进行了探讨,说明利用等离子体喷涂的硅灰石涂层、硅酸二钙涂层和透辉石涂层都具有良好的生物活性和生物相容性。

等离子喷涂后进行后续处理也是一种改善界面结合的方法。付涛等^[18]对等离子喷涂磷酸氢钙 HA 涂层进行水热处理,制备的涂层由高纯度的缺钙组成,其结晶性高于等离子喷涂 HA 涂层。De Groot 等^[19]和 Kay 等^[20]分别利用等离子体喷涂技术制备了 HA 涂层,使 HA 涂层的研究和应用有了长足的进展。S Y Tao 等^[21]认识到等离子喷涂 HA 涂层结晶度的降低主要是由于粉料脱羟基的失水过程和非晶化过程引起的。为此,欲提高 HA 涂层的结晶度,需要从 2 个方面着手:1) 使非晶态 HA 重结晶;2) 使 α -TCP、 β -TCP、缺氧羟基磷灰石(简称 OHA)及 CaO 等转化为 HA。他们提出了一种简便、高效,且适合于工业化生产的新方法,即在喷涂过程完成后,用等离子火焰作为热源,在对涂层进行烘烤的同时提供水蒸气,使之与羟基磷灰石分解产物 α -TCP、 β -TCP、OHA、TTCP 及 CaO 等反应,重新生成羟基磷灰石晶体,从而提高涂层的结晶度。刘宣勇等^[22]认为涂层结合强度的高低与涂层中存在的残余应力有关,其中涂层-基体界面处的残余热应力是其中的重要组成部分,而界面处残余热应力的产生与涂层和基体的热膨胀系数不匹配有关。 TiC_4 基体的热膨胀系数为 $3.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,羟基磷灰石的热膨胀系数为 $4.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,而硅灰石的热膨胀系数约为 $2.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,与基体比较接近,因而硅灰石涂层具有较高的结合强度。而 K A Khor 等^[23]制备的等离子喷涂羟基磷灰石涂层的结合强度低于 20 MPa,因此等离子喷涂硅灰石涂层比羟基磷灰石涂层在 TiC_4 基体上的结合强度大得多。

尽管都是用等离子喷涂制备 HA 涂层,但在进行研究物质及研究的方向不同。为了改善界面的结合,可将涂层在真空下进行热处理,使涂层的晶化程度大大提高,涂层与过渡层及基体间发生复杂的化学反应,生成新相,形成化学键结合,大大改善了界面的状态,提高了涂层与基体的结合强度,增强了涂层的抗浸蚀能力。

2.2 激光熔覆法

激光熔覆技术已成为制备各种功能涂层材料的有效手段之一,其最显著的特点就是涂层与基体

之间能形成牢固的冶金结合,且熔覆层成分和稀释度可控。界面作为金属基生物活性陶瓷涂层极为重要的组成部分,其结构和性能对涂层稳定性及寿命起着决定性作用。因此,研究金属基生物活性陶瓷涂层界面的组织结构、结合机制及残余应力分布对获得高性能涂层尤为重要^[24]。郑敏等^[24]对熔覆层和界面的显微组织、相组成及成分等进行了研究,并重点分析激光熔覆生物陶瓷复合涂层的界面形貌、结合状态及残余应力分布。邓迟等^[25]用 X-射线衍射和能谱分析方法检测了生物陶瓷涂层和涂层与界面的物相及成分分布,结果显示涂层内和涂层与基体间出现了新相,这表明其中发生了复杂的化学冶金反应,适当的激光熔覆工艺、涂层及基体的物性三者确定了化学冶金反应发生。在这些条件作用下,涂层内合成了具有生物活性的钙-磷陶瓷,形成了牢固的界面。高家诚等^[26]先用高能激光束辐射预置于钛表面的陶瓷粉末,在金属表面原位合成生物陶瓷成分,再用 X-射线衍射表征了涂层材料,测定了涂层与界面的结合强度。结果表明:获得的涂层的成分为生物陶瓷成分,其中的主要成分为羟基磷灰石(HA),涂层与基体获得的界面强度达到 42.96 MPa,界面有较好的改善。张亚平等^[27]在经过过渡层预处理的 TC_4 铝合金表面上预置设定配比的 CaHPO_4 、 CaCO_3 混合粉末,比较少量 Y_2O_3 粉末对合成与涂覆生物陶瓷涂层的影响。经优化激光工艺处理后,成功地实现一步激光束合成与涂覆生物陶瓷涂层。该涂层具有优良的力学性能,且改善了植入材料弹性模量与生物硬组织的匹配性。 Y_2O_3 对生物陶瓷涂层的合成及性能改善均有重要作用。王勇等^[28]测试了激光熔覆生物陶瓷涂层与基体的结合强度、涂层抗弯、抗拉和抗压强度,并计算了弹性模量。结果表明,稀土能够提高涂层与基体的结合强度、抗弯及抗拉强度,但降低了涂层的抗压强度。稀土在激光熔覆条件下充分扩散传质弥散分布于涂层熔池内,分散的稀土颗粒促进晶体形核和成长,细化晶粒,强化涂层。激光熔覆涂层复合材料能满足生理条件下的强度要求。激光是一种能量高度集中的能源,利用激光束对材料表面的局部区域进行加热、熔化,进行激光熔覆原位合成与涂覆羟基磷灰石(HA)等生物陶瓷的方法,由于合成生物陶瓷成分效率高,工艺新颖,操作方便而引起同行的关注。

2.3 燃烧合成法

燃烧合成是一种制备生物涂层的新工艺,具有较大的优点^[29]:燃烧温度高,反应速度快,工艺简单,设备要求低,生产率高,不受基体形状和大小的限制,可在复杂表面合成厚度均匀的陶瓷涂层等。国外已有报道采用溶液燃烧合成制备生物陶瓷粉末。在此基础上,拟开发溶液燃烧合成制备生物陶瓷涂层的工艺^[30]。刘咏等^[31]采用然烧合成-水热法制备了生物陶瓷涂层,用X-射线衍射、扫描电镜和粘接拉伸法分析了涂层物相组成形貌和涂层与基体的界面结合弧度。水热处理2h后,涂层中HA含量增加,延长水热处理时间,得到纯HA涂层,涂层 δ 为20 μm 。

在燃烧合成试剂中添加助燃剂,涂层中相成分复杂化:但水热处理10h后,得到纯羟基磷灰石相,涂层厚度有所增加,达到50 μm 左右。同时,助燃剂的添加大大提高了界面结合强度。刘芳等^[30]介绍了燃烧合成表面涂层技术的原理和应用,阐述了采用此法在生物陶瓷涂层制备方面的开发和研究状况。结果表明燃烧合成制备生物陶瓷涂层有利于提高材料的生物活性和生物相容性,具有较广阔的应用前景。黄立行等^[32-34]对原始基体试样进行碱液处理,以及电沉积-水热合成和高温锻烧相结合的方法,有效地提高了涂层与基体的界面结合强度,达到20MPa,但仍然不能满足植人体的需要。宁青菊等^[35]运用燃烧合成法制备出了含有较高 Na_2O 组分的Ca-P-Si-Na系生物活性玻璃陶瓷材料,通过TFXRD分析证明其具有较高的生物活性。Brossa F等^[36]和Weng J等^[37]以及Cheang P等^[38]提出了热处理法(包括大气和真空气氛)和激光法等后处理工艺。后续热处理虽然能有效地提高羟基磷灰石涂层的结晶度,但工艺较复杂、耗时长,且需另置专用设备。结果表明:燃烧合成制备生物陶瓷涂层有利于提高材料的生物活性和生物相容性,具有较广阔的应用前景。燃烧合成的发展受到物理学、化学、数学、化学工程、冶金学和材料科学与工程领域工作者的重视,无论是在理论方面还是在应用方面,都得到了广泛的研究和迅速发展。燃烧合成已发展成为一个介于燃烧科学与材料科学之间的新学科^[30]。

2.4 电沉积-水热合成法

Shirkhanzadeh等^[39]首先报道了用电沉积法制

备磷酸钙涂层的工艺:电沉积-水热合成法是一种低温下在含 Ca^{2+} 和 H_2PO_4^- 溶液中沉积磷酸钙涂层,随后水热处理获取纯HA涂层的工艺,具有设备投资少、生产费用低、操作简单、原材料利用率高、工艺连续性好及易于实现自动化生产的优点。采用电沉积-水热合成法和高温锻烧相结合的方法,制备了生物陶瓷涂层。刘芳等^[40]研究了涂层与基体间过渡层的物相组成和界面结合强度。用X-射线衍射、扫描电镜和粘接拉伸法进行分析。研究结果表明:水热合成后,界面结合强度较低,为7.04MPa。在空气中煅烧,700 $^{\circ}\text{C}$ 以下时,界面出现极薄 TiO_2 层,同时随着煅烧温度的升高,界面结合强度提高。黄伯云等^[41]评述了电沉积-水热合成法制备在羟基磷灰石生物陶瓷涂层的相形成机理、工艺进展和工艺特点,并对有关问题进行了探讨。结果表明,采用电沉积-水热合成法制备羟基磷灰石生物陶瓷涂层最大的缺点是涂层与基体结合力较低。今后,将在可控制涂层孔隙度梯度变化的基础上,着手研究涂层化学组分的梯度变化,降低涂层与基体间热膨胀系数等物理特性的差别,减少涂层材料中残余热应力和残余热应变,促进界面化学冶金结合,提高涂层与基体的结合强度。

此外,这种方法还具有其他方法无法比拟的优点:1)是一种非线性过程。2)电沉积是在低温下进行。3)控制电压。张建民等^[17]系统地研究了电流密度、阴极电位和电解液温度对磷酸钙生物陶瓷涂层的组成结构和形貌等特征的影响,并提出了一种新的后处理方法即低温碱液后处理法,将电沉积前驱体转变为均匀、单一的多孔纯羟基磷灰石涂层。总之,近十几年来,电化学-水热合成法制备羟基磷灰石生物陶瓷涂层的研究得到了很大发展。在电沉积获取杂相磷酸钙涂层的基础上,系统地研究了工艺条件对沉积相组成晶粒结晶度、形状和大小、微孔尺寸的影响,并运用后处理方法如水热处理或低温碱液处理获取纯HA涂层,工艺条件对涂层的影响进行系统研究。同时,通过后续热处理的工艺使涂层与基体的结合强度得到进一步提高。现在,电沉积-水热处理法已成功用于制备生物梯度材料。

2.5 电泳沉积法

用电泳方法制备的生物陶瓷涂层,基底和涂层界面不存在热应力,有利于增强基底和涂层的结合

强度,而且电泳过程是非直线过程,可以在形状复杂和表面多孔的基底上制备出均匀的涂层,涂层再经过真空烧结等技术可以进一步提高 HA 与基底的结合强度。目前,国内外对这方面的研究非常活跃。Zhitomirsky 等^[42]报道了在异丙醇中电泳沉积 HA 的 ζ 电位及离子淌度。Wei 等^[43]研究了在不同基材上采用陈化工艺进行二次电泳沉积 HA。Sirdnar T M 等^[44]研究了在 316L 不锈钢上电泳沉积 HA 与电泳时间的关系等。这些报道均未涉及到 Ti 基材上 HA-Ti-Y₂O₃/ZrO₂YSZ(简称钇稳定氧化锆)复合涂层的研究。倪军等^[45]以正丁醇为溶剂、三乙醇胺为添加剂,得到了稳定时间长、粒子带电性能好的悬浮液,制得了均匀致密、裂缝少的 HA-Ti-YSZ 复合涂层,并对添加剂用量、电场强度及电泳沉积时间等工艺参数进行了研究,研究表明:1) 正丁醇悬浮液中加入三乙醇胺可以获得均一稳定的悬浮液。2) 在正丁醇作分散剂,三乙醇胺为 12 mL/L, E 为 30~60 V/cm, $\rho(\text{HA})$ 为 10~20 g/L, $\rho(\text{Ti})$ 为 4~16 g/L, $\rho(\text{YSZ})$ 为 6~12 g/L 的条件下可以制得平整、均匀致密的 HA-Ti-YSZ 的复合涂层。郭军松等^[46]用异丙醇作为分散介质,对电泳沉积羟基磷灰石生物陶瓷涂层进行了系统研究。经过制备稳定的悬浮液、电泳沉积及高温烧结等过程,在 Ti6Al4V 合金上得到表面均匀的羟基磷灰石生物陶瓷涂层。用 X-射线衍射和扫描电镜等对羟基磷灰石颗粒的物相和沉积层的表面进行了表征。研究了电泳时间与电泳沉积量和电流密度、电泳沉积量与电泳电压之间的相互关系,并讨论了这些参数对电泳沉积过程的影响。并通过电泳沉积得到 HA 沉积层,沉积层在高温条件下烧结,制得羟基磷灰石生物陶瓷涂层。同时,运用电容充电的模型,定性地解释了电泳沉积过程中质量、时间、电压及电流之间的关系曲线。

3 展 望

生物陶瓷涂层是综合运用材料科学和生命科学原理进行研制的一种新型陶瓷涂层材料。生物材料必须具备的特性是无毒性、无致癌作用,无变态反应,对周围生物组织无刺激和不引起其他故障作用在生物机体内材料的物理、化学性能稳定,经长期使用不会发生变质和力学性能降低的现象与生物组织亲和性好容易进行杀菌、消毒等。生物陶

瓷涂层的种类从生物惰性涂层材料发展到生物活性涂层材料、降解材料及多相复合材料。生物陶瓷涂层材料可分为惰性生物陶瓷涂层、活性生物陶瓷涂层、降解生物陶瓷涂层和复合生物陶瓷涂层。目前,生物涂层材料的研究已经进入了攻坚阶段,而如何提高材料的界面结合强度又能够保证涂层的稳定性和生物活性则是研究的核心内容。随着各种制备方法的不断出现和改进,以及对其机理的深入研究,将会对生物涂层材料的研究提供强大的工具。从基于仿生原理出发,制备类似于自然组织的组成、结构和性质的理想生物材料,应该是生物材料的一个新的发展方向。

参考文献

- [1] 戴浩,周融,樊刚. 钛板表面生物活性梯度陶瓷涂层的制备[J]. 江苏冶金, 2006, 34(2): 19-21.
- [2] 刘栋,刘其斌. 宽带激光熔覆生物陶瓷梯度涂层及其生物活性[J]. 红外与激光工程, 2010, 39(4): 741-746.
- [3] 赵海涛. 生物陶瓷的研究与应用前景展望[J]. 长春光学精密机械学院学报, 2002, 35(1): 61-64.
- [4] Winter M, Griss K P, Groot D, et al. Comparative histocompatibility testing of seven calcium phosphate ceramics[J]. Biomaterials, 1997, 2(3): 159-160.
- [5] 杨巍,杨贤金,朱胜利,等. 钛合金表面生物活性陶瓷涂层的设计[J]. 金属热处理, 2006, 31(1): 59-61.
- [6] Siriphannon P, Kameshima Y, Yasumori A, et al. Influence of preparation conditions on the microstructure and bioactivity of α -CaSiO₃ ceramics: Formation of hydroxyapatite in simulated body fluid[J]. J. Biomed. Mater. Res, 2000, 52(1): 30-39.
- [7] Xuanyong Liu, Chuanxian Ding, Zhenyao Wang. Apatite formed on the surface of plasma-sprayed wollastonite coating immersed in simulated body fluid[J]. Biomaterials, 2001, 22(14): 2007-2012.
- [8] Yang Y C, Chang E. The bonding of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings to titanium: effect of processing, porosity and residual stress[J]. Thin Solid Films, 2003, 444: 260-274.
- [9] Yang Yunzhi, Ong J L, Tian Jierno. Deposition of highly adhesive ZrO₂ coating on Ti and CoCrMo implant materials using plasma spraying[J]. Biomaterials, 2003, 24: 619-627.
- [10] Liu Xuanyong, Zhao Xiaobing, Ding Chuanxian, et al. Light-induced bioactive TiO₂ surface[J]. Appl. Phys.

- Lett 2006 88(1):013905.
- [11] Zhao Xiaobing ,Liu Xuanyong ,Ding Chuanxian ,et al. In vitro bioactivity of plasma-sprayed TiO₂ coating after sodium hydroxide treatment [J]. Sur Coat Teahmol ,2006 , 200: 5487-5492.
- [12] Liu Xuanyong ,Zhao Xiaobing ,Furky ,et al. Plasma-treated nanostructured TiO₂ surface supporting biomimetic growth apatite [J]. Biomaterials ,2005 , 26 (31) : 6143-6150.
- [13] Zhao Xiaobing ,Liu Xuanyong ,Ding Chuanxian. Acid-induced bioactive titania surface [J]. J Biomed Mater Res 2005 ,75A: 888-894.
- [14] Liu Xuanyong ,Ding Chuanxian. Apatite formed on the surface of plasma-sprayed wollastonite coating immersed in simulated body fluid [J]. Biomaterials ,2001 ,22: 2007-2012.
- [15] 刘宣勇,丁传贤. 等离子喷涂硅灰石涂层结构和性能的研究[J]. 硅酸盐学报. 2002 30(1):20-25.
- [16] 郑学斌. 等离子喷涂羟基磷灰石复合涂层的研究[D]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所 ,2005: 16-20.
- [17] Liu Xuanyong ,Tao Shunyan. Ding Chuanxian. Bioactivity of plasma sprayed dicalcium silicate coatings [J]. Biomaterials 2002 23:963-968.
- [18] 张建明,林昌健. 电沉积磷酸钙生物活性陶瓷[J]. 物理化学学报 2002 14(6):694-700.
- [19] De Groot K ,Geesink R G T ,Klein C P A T ,et al. Plasma sprayed coating of hydroxyapatite [J]. J Biomed Mater Res ,1987 21: 1375-1387.
- [20] Kay J F ,Jarcho M ,Logang ,et al. The structure and properties of hydroxyapatite coating an metal [A]. Transactions 12th Annual Meeting of the Society for Biomaterials IX [C]. [s. n.]: [s. l.] ,1986: 3.
- [21] Tao S Y ,Ji H ,Ding C X. Effect of vapor-flame treatment on plasma sprayed hydroxyapatite coatings [J]. J. Biomed. Mater. Res 2000(52):572-575.
- [22] 刘宣勇. 等离子喷涂生物活性硅灰石涂层研究[D]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所 ,1998: 12-30.
- [23] Liu X Y ,Ding C X. Thermal properties and microstructure of a plasma sprayed wollastonite coating [J]. Surface Coating Technology 2001 141(2-3): 269-274.
- [24] 郑敏,樊丁,李秀坤,等. 激光熔覆钛基生物陶瓷涂层的制备及其界面研究[J]. 稀有金属材料与工程 , 2009 38(11):2004-2009.
- [25] 邓迟,黄永一,张亚平. 激光熔覆生物陶瓷涂层化学冶金反应研究[J]. 西南师范大学学报(自然科学版) 2005 30(6):1055-1061.
- [26] 高家诚,邓迟,张亚平. 激光熔覆生物陶瓷涂层和界面的研究[J]. 应用激光 2006 26(1):20-25.
- [27] 张亚平,高家诚,文静. 铝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 ,2003 ,12(4):424-426.
- [28] 邓迟,王勇,张亚平,等. 稀土对激光熔覆生物陶瓷涂层强度的影响[J]. 材料热处理学报 ,2005 26(5):28-34.
- [29] 金华峰. 燃烧合成陶瓷涂层技术的应用研究与发展趋势[J]. 表面技术 ,2000 29(6):26-32.
- [30] 刘芳,周科朝,刘咏,等. 燃烧合成在制备生物陶瓷涂层中的应用[J]. 粉末冶金材料科学与工程 2004 9(1):41-44.
- [31] 刘芳,刘咏,周科朝,等. 燃烧合成-水热法制备生物陶瓷涂层[J]. 粉末冶金材料科学与工程 ,2003 8(2):103-106.
- [32] 黄立业,李浩. HA 涂层的电结晶-水热合成及其附着性与结构稳定性探讨[J]. 稀有金属材料与科学 , 1999 28(3):26-29.
- [33] 付涛,李浩,张玉梅,等. 电流密度对电结晶羟基磷灰石生物涂层性能的影响[J]. 稀有金属材料与科学 , 2000 29(4):247-249.
- [34] 刘芳,周科朝,黄伯云,等. 电沉积-水热合成法制备羟基磷灰石生物陶瓷涂层[J]. 材料导报 2002 16(3):38-40.
- [35] 宁青菊,于成龙,沈青,等. 烧结法制备生物活性玻璃陶瓷材料[J]. 功能材料 ,2004 ,35(增刊):2388-2390.
- [36] Brossa F ,Cigada A ,Chiesa R , et al. Post-deposition treatment effects on hydroxyapatite vacuum plasma spray coatings [J]. Mater. Sci. Mater. Med ,1994 (5) : 855-857.
- [37] Weng J ,Liu X ,Zhang X ,et al. Integrity and thermal decomposition of apatite in coatings influenced by underlying titanium during plasma spraying and post-heat treatment [J]. Biomed. Mater. Res ,1996(30):5-11.
- [38] Cheang P ,Khor K A ,Teoh S C. Pulsed laser treatment of plasma sprayed hydroxyapatite coatings [J]. Biomaterials ,1996(17):1901-1904.
- [39] Shinkhanzadeh M. Bonctive calcium phosphate coatings prepared by electrode position [J]. Material science Letters 2001 10:1415-1417.
- [40] 刘芳,周科朝,刘咏,等. 电沉积-水热合成法制备的生物陶瓷涂层与基体界面结合强度[J]. 粉末冶金材料科学与工程 2003 8(3):191-194.

(下转第34页)

表3 硫酸亚锡和甲基磺酸亚锡镀哑光锡生产成本(续表)

过程成本							
成分	数量/kg	单价/(元·kg ⁻¹)	总价/元	成分	数量/kg	单价/(元·kg ⁻¹)	总价/元
B-3 添加剂	75	215	16 125	B-1 添加剂	75	215	16 125
B-3 晶细剂	75	213	15 975	B-2 添加剂	75	213	15 975
抗氧化剂	6	139	834	抗氧化剂	6	139	834
电费	453.55 kWh	0.4元/kWh	181.42	电费	282.15 kWh	0.4元/kWh	112.86
小计	—	—	33 046.86	—	—	—	33 046.86
总计	—	—	34 726.96	—	—	—	35 363.48

备注: 产品报价为 2009 年年初的报价, 实际生产成本随市场价格波动而变化

4 总结

1) 不论采用 A 公司提供的添加剂或 B 公司提供的添加剂, 甲基磺酸亚锡盐镀哑光锡工艺在电流效率和镀层腐蚀性能均要优于硫酸亚锡盐;

2) 在镀层性能方面, 甲基磺酸电解液哑光锡镀层在抗腐蚀、可焊性方面要优于硫酸亚锡镀液;

3) 在镀液性能方面, 甲基磺酸亚锡镀液均镀能力优于硫酸亚锡镀液;

4) 在成本方面, 甲基磺酸亚锡镀哑光锡和硫酸亚锡镀哑光锡的成本较接近。

参考文献

[1] 黄海泉, 刘盛斌. 酸性镀锡液的新进展[J]. 电镀与涂饰, 1994, 13(3): 51-53.
 [2] 郑如定. 酸性镀锡变色原因的初步探讨[J]. 材料保护, 2000, 33(4): 18-19.
 [3] 龙有前, 肖鑫, 郭贤烙. 酸性镀锡液不稳定性研究[J]. 材料保护, 2003, 36(3): 47-48.

[4] 曹映秋, 吴秉俊, 王风康. 光亮镀锡新工艺的研究与应用[J]. 内燃机配件, 1994, 3(4): 8-10.
 [5] 赵复荣. 酸性光亮镀锡[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(4): 62-63.
 [6] 欧阳双, 谭强. 酸性光亮镀锡工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2002, 22(4): 8-9.
 [7] 鄢力. 酸性光亮镀锡溶液的维护与管理[J]. 电镀与精饰, 2001, 23(1): 27-29.
 [8] 方平. 酸性光亮镀锡工艺[J]. 电镀与涂饰, 1994, 13(3): 15-19.
 [9] 谭亮. 酸性光亮镀锡概述[J]. 材料与保护, 1991, 24(7): 4-7.
 [10] 黄海泉, 刘盛斌. 酸性镀锡液的新进展[J]. 电镀与涂饰, 1994, 13(3): 51-53.
 [11] 李立清. 甲基磺酸盐电镀锡铅合金工艺[J]. 电镀与环保, 2005, 25(2): 19-20.
 [12] 李峰, 王泉. 重铬酸钾滴定法测定甲基磺酸亚锡中的 Sn²⁺ 和 Sn⁴⁺ 的含量[J]. 应用化学, 2003, 32(4): 51-53.

(上接第 19 页)

[41] 刘芳, 周科朝, 黄伯云, 等. 电沉积-水热合成法制备羟基磷灰石生物陶瓷涂层的研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2002, 7(2): 128-131.
 [42] Zhitom Irsky, Gal-or L. Electrophoretic deposition of-hydroxyapatite[J]. J. Mater. Sci. Mater. Med, 1997, 8: 213-219.
 [43] Wei M, Ruys A J, Swain M V, et al. Interfacial bond-strength of electrophoretically deposited hydroxyapatite-coatings on metals[J]. J Mater Sci Mater Med, 1999, 10:

401-409.
 [44] Sridhar TM, Mudala U K, Subbaiyan M. Preparation and characterization of electrophoretically deposited-hydroxyapatite coating on type 316L stainless steel[J]. Corrosion Sci, 2003, 45(2): 237-252.
 [45] 倪军, 肖秀峰, 刘榕芳. 电泳沉积 HA-Ti-Y₂O₃/ZrO₂ 复合涂层的研究[J]. 材料保护, 2005, 38(2): 7-11.
 [46] 郭军松, 张建民. 电泳沉积羟基磷灰石生物陶瓷涂层的研究[J]. 郑州大学学报(理学版), 2003, 35(1): 74-77.