

## 钛合金表面激光熔覆制备低含硅量生物陶瓷涂层

孙楚光<sup>1</sup>, 刘均环<sup>1</sup>, 陈志勇<sup>2</sup>, 朱卫华<sup>2</sup>, 朱红梅<sup>1</sup>, 何彬<sup>1</sup>, 王新林<sup>1,2\*</sup>

(1. 南华大学 机械工程学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 南华大学 电气工程学院, 湖南 衡阳 421001)

**摘要:** 采用 5 kW 横流 CO<sub>2</sub> 激光器对表面预涂覆 HA 和 SiO<sub>2</sub> 混合粉末的 TC4 钛合金激光熔覆获得低含硅量生物陶瓷涂层。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、X 射线能谱仪(EDS)分析熔覆层的显微组织与物相成分, 通过模拟体液(SBF)浸泡实验初步探讨涂层的生物活性, 并通过电化学腐蚀中的动电位扫描实验研究涂层在 SBF 中的腐蚀行为。实验结果表明, 低含硅量生物陶瓷涂层与基体呈冶金结合, 在 SBF 中熔覆层的腐蚀电位与基材相比提高了 84.4 mV, 腐蚀电流密度下降了约 6 倍, 在 SBF 中浸泡 7 天后熔覆层表面沉积了大量的类骨磷灰石, 熔覆层表现出良好的耐腐蚀性和生物相容性。

**关键词:** 激光熔覆; TC4 钛合金; 含硅生物陶瓷涂层; 生物活性; 耐腐蚀性能

**中图分类号:** TG178 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201847.0306003

## Cladding bio-ceramic coatings of low SiO<sub>2</sub>-HA on the surface of titanium alloy

Sun Chuguang<sup>1</sup>, Liu Junhuan<sup>1</sup>, Chen Zhiyong<sup>2</sup>, Zhu Weihua<sup>2</sup>, Zhu Hongmei<sup>1</sup>, He Bin<sup>1</sup>, Wang Xinlin<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. School of Electrical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

**Abstract:** The bio-ceramic coatings containing low silicon was synthesized on TC4 titanium alloy pre-coated HA and SiO<sub>2</sub> powder by laser cladding with continuous wave CO<sub>2</sub> laser. Microstructure morphology, composition and phase distributions of the composite coating were investigated respectively by scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy-dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffractometer(XRD). The bioactivity of coating was investigated preliminarily in the simulated body fluid (SBF). The corrosion behavior of the coating in the SBF was studied by the potentiodynamic scanning of electrochemical corrosion. The results show that the low silicon content bio-ceramic coating was well metallurgical bonded with TC4 titanium substrate. The corrosion potential of cladding layer was improved 84.4 mV compared with substrate in SBF, the corrosion current density decreased by about 6 times compared with base material, large amount of bone like apatite was deposited on the surface of the composite coating in SBF after seven days, which show well corrosion resistance and excellent biological activity.

**Key words:** laser cladding; TC4 titanium alloy; SiO<sub>2</sub>-HA coating; bioactivity; corrosion resistance

收稿日期: 2017-10-10; 修订日期: 2017-11-20

基金项目: 湖南省自然科学基金(2015JJ3109); 湖南省教育厅高校科研项目(15K108); 湖南省教育厅科学研究项目(16C1375)

作者简介: 孙楚光(1991-), 男, 硕士生, 主要从事激光加工技术方面的研究。Email: 1049658264@qq.com

通讯作者: 王新林(1970-), 男, 教授, 博士, 主要从事激光与物质相互作用方面的研究。Email: wxl\_ly000@aliyun.com

## 0 引言

羟基磷灰石 (HA) 与生物骨组织中的磷酸钙相似, 优异的生物相容性使其被广泛应用于硬组织替代材料领域, 但也存在着植入人体后与骨组织反应缓慢的缺陷<sup>[1]</sup>。硅是人体中一种重要的微量元素, 能促进胶原的合成, 协同钙促进骨组织的早期钙化, 影响骨骼的质量<sup>[2-3]</sup>。Tadashi Kokubod 团队<sup>[4]</sup>的研究表明 CaO 和 SiO<sub>2</sub> 的存在是生物活性玻璃和骨组织产生化学键合的重要因素, SiO<sub>2</sub> 为类骨磷灰石在材料表面的沉积提供了有利的形核点。在 HA 涂层中添加一定量的 SiO<sub>2</sub> 将会提高涂层的生物相容性, 更加符合人体对硬组织替代材料的要求。

目前, 以 TC4 钛合金为基材在其表面上制备含硅生物陶瓷涂层的手段有很多。相比于热化学法、磁控溅射法等离子喷涂等技术<sup>[5-6]</sup>, 激光熔覆后的涂层具有组织细密、结合强度高的特点。Yang Y 等<sup>[7-8]</sup>利用激光熔覆技术以不同含量的 SiO<sub>2</sub> (质量分数分别为 0%, 17%, 25%) 和 HA 粉末为熔覆材料在 TC4 基体上制备出了含硅生物陶瓷涂层, 实验表明涂层的表面能随着 SiO<sub>2</sub> 含量的增加而提高。在随后的实验中发现, 含 25 wt.% SiO<sub>2</sub> 样品的表面 HA 沉积速率明显优于未添加 SiO<sub>2</sub> 的试样, SiO<sub>2</sub> 的添加提高了细胞间的相互作用, 使涂层具有更好的生物活性和更高的细胞增殖率。

Gough J E 等人<sup>[9]</sup>发现硅的浓度是植入物发生矿化作用的关键因素, 高浓度的硅和钙会导致成骨细胞在培养过程中凋亡。Hing K A<sup>[10]</sup>的实验也证明了骨骼的生长和修复对硅的含量很敏感, 实验中 0.8% 的硅添加量为最佳的硅添加量。

目前, 众多学者利用激光熔覆技术深入研究了添加高含量 SiO<sub>2</sub> 对 HA 涂层的影响, 针对涂层可能因较高含量的硅而降低其在人体内的生物活性的问题, 文中采用激光熔覆技术, 通过优化工艺参数, 在 TC4 钛合金基体上制备出了低含硅量生物陶瓷涂层, 并分析了涂层的显微组织与物相成分, 研究了涂层的生物活性与耐腐蚀性。

## 1 实验材料与方法

实验基材为医用 TC4 钛合金。将电火花线切割

后的试样(30 mm×25 mm×5 mm)用 800 粒度的砂纸打磨光滑平整, 再分别放入丙酮和酒精中利用超声波清洗机清洗 15 min。熔覆材料为 1% SiO<sub>2</sub>:99% HA, 其中 SiO<sub>2</sub> 粉末的粒度为 40 μm, HA 粉末的粒度为 30 μm。HA 与 SiO<sub>2</sub> 的混合粉末用球磨机充分研磨混拌, 以 0.1% 的聚乙烯醇水溶液为粘结剂, 制成膏状后均匀地预置在基材表面上, 厚度为 0.5 mm。预置后的试样先在自然环境下干燥 24 h, 然后放入 40 °C 的真空干燥箱干燥 2 h。激光熔覆实验采用 5 kW 横流 TJ-HL-T5000 型 CO<sub>2</sub> 激光器, 经前期大量的正交实验, 根据 XRD 与 EDS 对样品的物相成分和组织形貌的分析, 初步优化的典型工艺参数为: 激光功率  $P=800$  W、扫描速度  $V=14$  mm/s, 光斑直径为 2.5 mm、搭接率为 40%, 氩气流速为 10 L/min。

将激光熔覆后的试样用线切割机沿垂直于激光扫描方向切割, 并对切割横截面进行研磨、抛光。然后用 HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O 体积比为 2:4:94 的腐蚀液进行腐蚀, 用带能谱仪的 JSM-6490LA 型扫描电镜观察截面组织形貌并进行微区成分分析。试样浸泡在 SBF 溶液中并置于 SHP-250 型 37 °C 恒温生化培养箱 3、7、14 d 后取出(每天更换一次 SBF)。用管电压为 35 kV, 管电流为 25 mA, 衍射角为 20°~90°的 XD-3 型 X 射线衍射仪对浸泡前后激光熔覆层物相成分进行分析; 用带能谱仪的 JSM-6490LA 型扫描电镜分析浸泡前后样品的表面形貌和微区成分的变化。

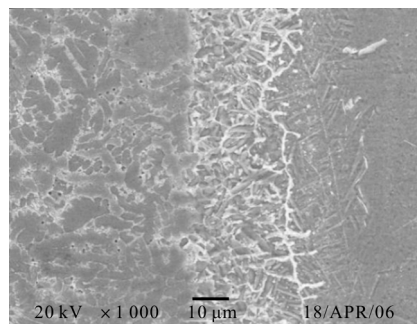
电化学测试采用 CS300 电化学测试系统, 腐蚀介质为 SBF。参比电极与辅助电极分别选用饱和甘汞电极和铂电极, 涂层表面为工作电极(面积为 0.25 cm<sup>2</sup>), 非工作面用橡皮泥和环氧树脂胶封装。极化曲线测试前进行开路电位的测量, 扫描范围为开路电位±300 mV, 扫描速度为 0.2 mV/s。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 熔覆层的显微形貌与组织

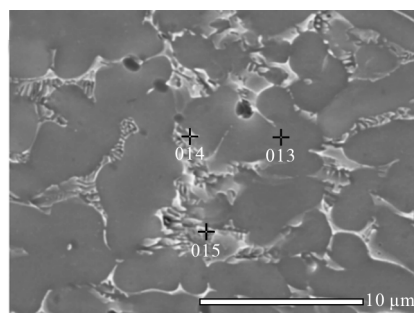
图 1 为熔覆层横截面显微组织 SEM 照片, 图 1(a)~(c)分别为熔覆层表层、中部和结合区的显微组织照片。由图 1(a)可看出熔覆层表层由大量纤维状组织组成且有少量平行于表面的细微裂纹。可能的原因是熔覆材料与基材的热物理参数相差较大。图 1(b)

为涂层中部组织，以纤维状和树枝状组织为主，部分区域连接成网状组织。图 1(c)为熔覆层结合区，主要由胞状晶、胞状树枝晶组织和少量的网状组织构成。从图 1(c)可观察到界面处没有明显的裂纹、夹渣和孔洞。结合图 1(a)中的整体形貌图可以看出熔覆层的厚度大约为 400  $\mu\text{m}$ ，熔覆层底部和热影响区之间结合紧密，有明显的分界线，表明涂层与基体之间形成了良好的冶金结合。在熔池凝固的过程中，靠近熔覆层表面温度梯度减小，凝固速度增大，固/液界面稳定因子逐渐减小，涂层的微观组织由平面外延生长逐渐过渡为树枝状组织<sup>[11]</sup>。图 1(d)为熔覆层横截面中部的高倍形貌照片，由图可明显地看出涂层内部有较多大小不一且呈弥散分布的气孔<sup>[12]</sup>，产生的可能原因是 HA 在激光熔覆的过程中高温分解生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，由于熔池的存在时间极短，水蒸气和  $\text{CO}_2$  来不及逸出从而形成气孔。虽然气孔的存在降低了涂层的强度和耐腐蚀性能，但表层的细微孔隙为骨组织长入植入体提供了通道，增加了熔覆层表面与骨组织的接触面积，有利于骨组织的植入生长从而提高了熔覆层的生物相容性<sup>[13]</sup>。



(c) 结合区

(c) Bonding zone

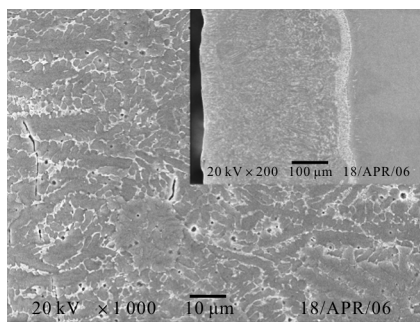


(d) 中部高倍形貌

(d) High magnification morphology of middle layer

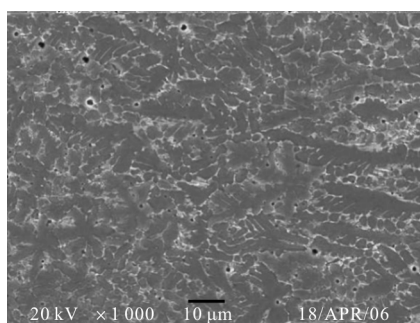
图 1 熔覆层横截面 SEM 组织图片

Fig.1 Cross section micrograph of laser cladding coating



(a) 表层

(a) Surface layer



(b) 中部

(b) Middle layer

## 2.2 熔覆层的物相成分分析

图 2 为熔覆层的 X 射线衍射分析图谱，由图谱的结果分析可得，熔覆层主要是由  $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{TiP}$  等物相组成，还有少量的  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{TiO}$ 、HA。但没有发现  $\text{SiO}_2$  相，其原因一方面是混合粉末中  $\text{SiO}_2$  的比例较低，在激光熔覆的过程中表层的  $\text{SiO}_2$  被烧蚀了一部分；另一方面， $\text{SiO}_2$  与  $\text{CaO}$  反应生成  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  消耗了一部分<sup>[7]</sup>，故没有检测到  $\text{SiO}_2$  相的存在。钛酸钙和  $\text{TiP}$  相的存在也表

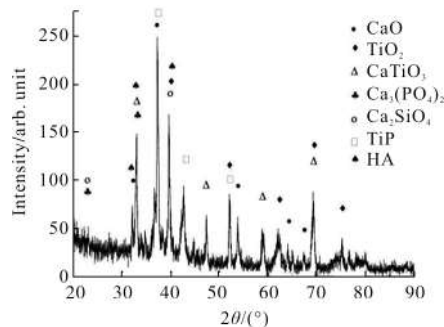


图 2 熔覆层的 X 射线衍射图谱

Fig.2 XRD pattern of laser cladding coating

明涂层与基体呈现出冶金结合的状态。表1为图1(d)中标记点的EDS分析,由于EDS对于原子序数在11以下的元素检测有偏差,所以表1中对于O元素的检测数据存在一定的误差。结合XRD可得:黑色基体为TiO<sub>2</sub>相,白色颗粒状组织为CaTiO<sub>3</sub>和Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>相,网状组织为TiP相。图3为熔覆层横截面线扫描能谱图,由能谱分析可看出,Ti在熔覆层和基体中的含量都很高且具有从熔覆层表面到基体逐渐升高的趋势。整个涂层中Ca和Si的含量较低,涂层表层的Si元素很少。P的含量在熔覆层中随着熔深的增加而逐渐降低,同时熔覆层中P元素的含量高于Ca,可能的原因是P与Ti偏聚于晶间形成稳定的低熔点共晶物TiP<sup>[14]</sup>。熔覆层中Ti主要来自熔化的基体中,在熔池的对流传质作用下从熔池底部上浮到熔池表面,所以涂层中Ti的含量从熔覆层底部到上部逐渐减少。涂层表面所含的Ca和Si元素较少的原因可能是激光辐照到涂层表面时,造成了涂层表面Ca与Si元素的烧蚀。在人体复杂的理化环境作用下,涂层表面微量的硅元素缓慢释放,对骨组织产生积极影响。

表1 涂层中部EDS分析(原子百分数)

Tab.1 EDS analysis of the middle coating (Atom fraction)

Test position	Ti	Ca	P	Si	O
013	79.40%	-	0.42%	0.07%	20.11%
014	61.98%	0.64%	1.02%	0.18%	36.18%
015	87.46%	-	11.8%	0.72%	-

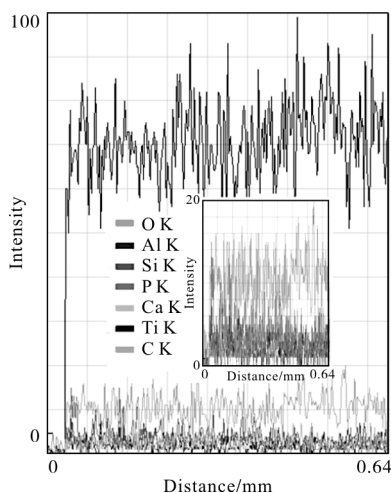


图3 涂层横截面线扫描能谱图

Fig.3 Line scanning EDS pattern of cross section of coating

### 2.3 熔覆层极化曲线的测定

图4为陶瓷涂层和基体的塔菲尔极化曲线。涂层在SBF溶液中表现为活性区阳极溶解,与基材相比,极化曲线的腐蚀电位正向移动。塔菲尔极化曲线拟合结果如表2所示,熔覆层的腐蚀电位与基材相比提高了84.4 mV,腐蚀电流密度与基材的相比下降了约6倍。活性材料在腐蚀介质中的腐蚀速率主要看实际反应中腐蚀电流密度( $I_{corr}$ )的大小, $I_{corr}$ 越大说明腐蚀反应速度越快,程度越深,材料的耐腐蚀性越差<sup>[15]</sup>。由表2可看出含硅生物陶瓷涂层的耐蚀性比基材好。由实验数据分析可得含1%SiO<sub>2</sub>的涂层与基材相比具有更高的腐蚀电压和更小的腐蚀电流密度,所以1%SiO<sub>2</sub>涂层的耐腐蚀性比基材好。

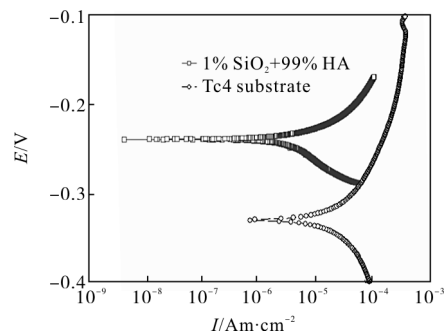


图4 基体与涂层的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of the substrate and the coating

表2 试样极化曲线拟合结果

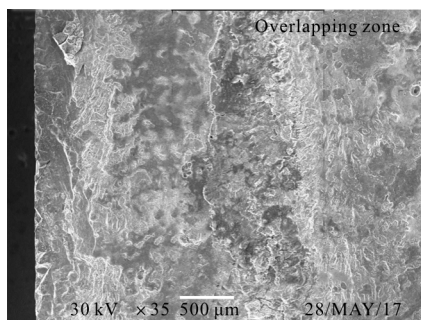
Tab.2 Fitting results of polarization curves of sample

Sample	$E_{corr}/V$	$I_{corr}/mA \cdot cm^{-2}$
TC4	-0.329 41	1.401 9E-04
Si-HA	-0.245 07	2.189 6E-05

表面形貌、晶粒尺寸以及物相成分直接影响材料的耐蚀性。激光熔覆后,熔覆层表面凹凸不平,存在细小孔洞、裂纹、夹渣,在SBF溶液中易产生缝隙腐蚀效应而使熔覆层的耐腐蚀性减弱。由于激光熔覆过程中熔池存在时间极短,晶粒细化、枝晶相间的偏析程度低,使熔覆层的耐腐蚀性得到了提升。此外,CaO与SiO<sub>2</sub>反应生成硅酸钙,硅酸钙的存在对熔覆层的耐蚀性具有加强作用。所以整体上涂层的耐腐蚀性得到了提高。

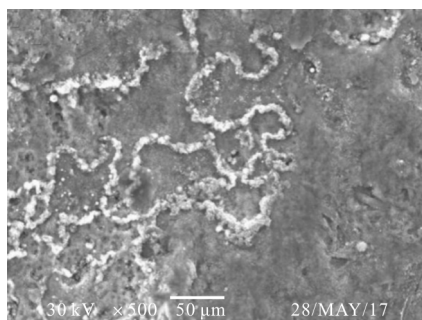
### 2.4 熔覆层的生物活性

材料的生物活性可以通过 SBF 浸泡实验来初步表征。图 5 为熔覆层在 SBF 溶液中未浸泡、浸泡 3、7、14 d 后的 SEM 形貌。由图 5(a)可以看出:熔覆层表面非搭接区的表面质量要比搭接区的好,搭接区表层存在较多的细微裂纹、小孔和层片状结构,表面较为粗糙。由图 5(b)可以看出涂层在浸泡 3 d 后部分区域出现了沿细微裂纹生长的类骨磷灰石。图 5(c)为浸泡 7 d 后涂层的表面宏观形貌图,图 5(d)为区域 M 的放大图。由图可以看出熔覆层表面出现了大量白色颗粒状和类珊瑚礁结构。而且绝大部分的磷灰石生长在搭接区表面,熔池中间部位所形成的熔覆层的表面只有少量的白色颗粒状物质沉积。浸泡 14 d 后,随浸泡时间的增加,沉积的类骨磷灰石晶体逐渐生长成小板状,但涂层表面的沉积物反而有所减少,可能的原因是在浸泡 14 d 后涂层表面已沉积的类骨磷灰石达到动态平衡部分发生溶解<sup>[16]</sup>。对未浸泡试样表面(图 5(a))进行线扫描能谱分析,结果如图 6 所示。在搭接区表面钛元素和钒元素的含量明显低于非搭接区,而钙元素和磷元素的含量则高于非搭接区。涂层搭接区沉积较多类骨磷灰石的原因有:首先由于部分熔覆层的重熔,在各种



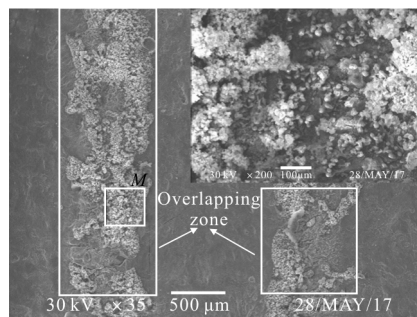
(a) 涂层未浸泡

(a) Unsoaked coating



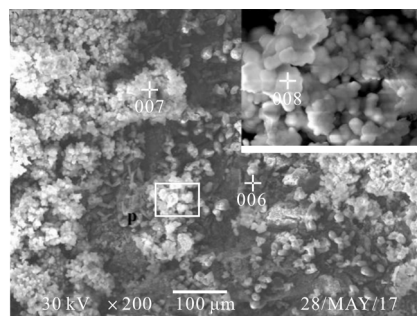
(b) 涂层浸泡 3 d

(b) Coating soaked for 3 d



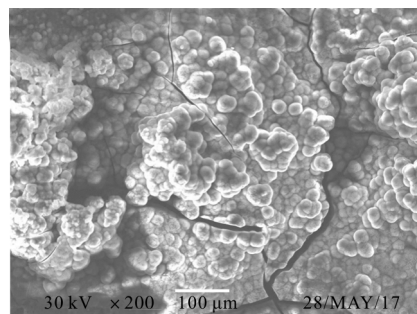
(c) 涂层浸泡 7 d

(c) Coating soaked for 7 d



(d) 涂层浸泡 7 d

(d) Coating soaked for 7 d



(e) 涂层浸泡 14 d

(e) Coating soaked for 14 d

图 5 涂层在 SBF 中浸泡不同天数的 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphology of the coating after soaking in SBF for different days

复杂因素的综合作用下使得搭接区的搭接质量较差<sup>[17]</sup>,表面粗糙度相对较大,有较多的细小裂纹和孔洞,但这也为类骨磷灰石的沉积提供了较为有利的沉积点。其次,由于熔覆的过程中激光的能量呈高斯分布,搭接区的温度较低,从而钙磷元素烧蚀得较少,而且熔池中的钙磷元素在熔覆的过程中由于搅拌作用会上浮,使得搭接区保存较多的钙磷元素,对诱导类骨磷灰石在熔覆层表面的沉积产生有利影响。

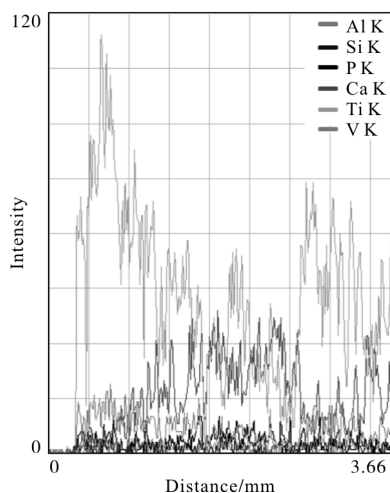


图 6 涂层表面线扫描能谱

Fig.6 Line scanning EDS pattern of coating surface

样品在 SBF 浸泡前后的 XRD 分析结果如图 7 所示。试样在 SBF 中培养 3 d、7 d 和 14 d 后,物相主要由  $\text{CaTiO}_3$  和 HA 组成,相比在 SBF 浸泡前的物相组成  $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 、HA 等,试样浸泡后, $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  物相消失,并且随着浸泡时间的延长,钙磷相 HA 的衍射峰明显增强。表 3 为图 5(d)中的标记点的能谱分析结果。数据显

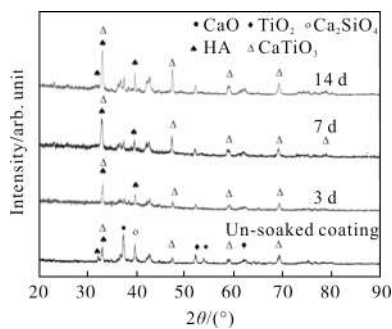


图 7 试样在未浸泡和浸泡 3、7、14 d 后的 XRD 图谱

Fig.7 XRD of coating surface after soaking in SBF for 3 d, 7 d and 14 d

表 3 含硅生物陶瓷涂层 SBF 浸泡后的能谱数据  
Tab.3 Energy spectrum data of bio-ceramic coatings containing Si after soaking in SBF

Position	Ti	Ca	P	O
06	0.59	21.55	0.34	77.52
07	-	43.23	14.12	42.65
08	-	14.62	9.41	75.97

示涂层表面的沉积物以 Ca、P、O 为主,几乎不含 Ti 元素,而且钙磷元素的含量比为 1.56,这与 HA 中的钙磷原子比非常接近。实验结果表明:在 SBF 溶液中浸泡 7 d 后熔覆层表面生成了大量的类骨磷灰石,表现出非常优异的生物活性。

### 3 结论

(1) 钛合金表面激光熔覆  $\text{SiO}_2$  与 HA 的混合粉末制备出了低含硅量生物陶瓷涂层,涂层组织细密且与基体呈良好的冶金结合。

(2) 低含硅量生物陶瓷涂层的搭接区表面与非搭接区表面相比具有更大的表面粗糙度、更高的钙磷含量以及更多的细小裂纹和孔洞。在经 SBF 溶液浸泡后,搭接区表面首先沉积类骨磷灰石且沉积量比非搭接区多。

(3) 随着低含硅量生物陶瓷涂层在 SBF 溶液中浸泡时间的增加,熔覆层表面类骨磷灰石的沉积量越来越多,在浸泡 14 d 后达到动态平衡。涂层具有优异的生物活性。

(4) 与钛合金基体相比, $w(\text{SiO}_2)=1\%$  的含硅生物陶瓷涂层具有更高的腐蚀电压和更小的腐蚀电流密度,涂层的耐腐蚀性能得到了提升。

致谢:论文中的模拟体液实验是在南华大学医学院肿瘤研究所进行的,感谢该所的大力支持以及张志伟副所长的悉心指导!

### 参考文献:

[1] Fujishiro Y, Hench L L, Oonishi H. Quantitative rates of in vivo bone generation for Bioglass and hydroxyapatite particles as bone graft substitute. [J]. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 1997, 8(11): 649-652.

[2] Mohammadi H, Hafezi M, Nezafati N, et al. Bioinorganics in bioactive calcium silicate ceramics for bone tissue repair: bioactivity and biological properties [J]. *Journal of Ceramic Science & Technology*, 2013, 5(1): 1-12.

[3] Gao Jianyong, Wang Ming, Tian Gang, et al. Preparation of microdosage silicon-doped hydroxyapatite and its effect on functional activity of osteoblasts [J]. *Academic Journal of Second Military Medical University*, 2016, 37(4): 405-410. (in Chinese)

高建勇,王铭,田刚,等. 微量硅掺杂改性羟基磷灰石的制

- 备及对成骨细胞功能活性的影响[J].第二军医大学学报, 2016, 37(4): 405-410.
- [4] Ohtsuki C, Kokubo T, Yamamuro T. Mechanism of apatite formation on CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses in a simulated body fluid [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, 143(5): 84-92.
- [5] Yong-Hoon Jeong, Han-Cheol Choe, William A Brantley. Hydroxyapatite-silicon film deposited on Ti-Nb-10Zr by electrochemical and magnetron sputtering method [J]. *Thin Solid Films*, 2016, 620: 114-118.
- [6] Bogya E S, Károly Z, Barabás R. Atmospheric plasma sprayed silica-hydroxyapatite coatings on magnesium alloy substrates[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(4): 6005-6012.
- [7] Yang Y L, Paital S R, Dahotre N B. Wetting and bioactivity of laser processed CaP coating with presence and variation of SiO<sub>2</sub> on Ti-6Al-4V [J]. *Materials Technology*, 2013, 25(3-4): 137-142.
- [8] Yang Y, Serpersu K, He W, et al. Osteoblast interaction with laser clad HA and SiO<sub>2</sub>-HA coatings on Ti-6Al-4V [J]. *Materials Science & Engineering C*, 2011, 31(8): 1643-1652.
- [9] Gough J E, Jones J R, Hench L L. Nodule formation and mineralisation of human primary osteoblasts cultured on a porous bioactive glass scaffold. *Biomaterials* [J]. *Biomaterials*, 2004, 25(11): 2039-2046.
- [10] Hing K A, Revell P A, Smith N, et al. Effect of silicon level on rate, quality and progression of bone healing within silicate-substituted porous hydroxyapatite scaffolds. [J]. *Biomaterials*, 2006, 27(29): 5014-5026.
- [11] Kurz W, Fisher D J. Fundamentals of Solidification [M]. Li Jianguo, Hu Qiaodan, translated. Beijing: Higher Education Press, 2010: 115-132. (in Chinese)  
Kurz W, Fisher D J. 凝固原理[M]. 李建国, 胡侨丹, 译. 北京: 高等教育出版社, 2010: 115-132.
- [12] Yan Shixing, Dong Shiyun, Xu Binshi, et al. Effect of molten pool convection on pores and elements distribution in the process of laser cladding [J]. *Infrared & Laser Engineering*, 2014, 39(4): 741-745.
- [13] Chen Chuanzhong, Wang Diangang, Xu Ping, et al. Microstructure of laser cladding hydroxyapatite bioceramic gradient coatings [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2004, 31(8): 1021-1024. (in Chinese)  
陈传忠, 王佃刚, 徐萍, 等. 激光熔覆 HA 生物陶瓷梯度涂层的微观组织结构 [J]. 中国激光, 2004, 31(8): 1021-1024.
- [14] Li Fuquan, Wang Shuli, Chen Yanbin, et al. Investigation of bioceramic composite coatings fabricated by laser cladding on Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V surface [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(6): 0603005. (in Chinese)  
李福泉, 王树立, 陈彦宾, 等. Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V 表面激光熔覆生物陶瓷复合涂层研究[J]. 中国激光, 2015, 42(6): 0603005.
- [15] Bai Yun, Li Shujun, Hao Yulin, et al. Electrochemical corrosion behavior of Ti-24Nb-4Zr-8Sn in phosphate buffer saline solutions [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(S1): 1053-1056. (in Chinese)  
白云, 李述军, 郝玉琳, 等. 磷酸盐缓冲溶液中 Ti-24Nb-4Zr-8Sn 合金的电化学腐蚀行为 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): 1053-1056.
- [16] Li Ming, Wang Zhen. Bioactivity of gradient rare earths bioceramic coating produced by wide-band laser cladding[J]. *Applied Laser*, 2012, 32(5): 25-30. (in Chinese)  
李明, 汪震. 宽带激光熔覆梯度稀土生物陶瓷涂层的生物活性[J]. 应用激光, 2012, 32(5): 25-30.
- [17] Huang Fengxiao, Jiang Zhonghao, Liu Ximing. Effects of parameters on microstructure of bonding interface formed by overlapping laser cladding [J]. *Optics & Precision Engineering*, 2011, 19(2): 316-322. (in Chinese)  
黄凤晓, 江中浩, 刘喜明. 激光熔覆工艺参数对横向搭接熔覆层结合界面组织的影响[J]. 光学精密工程, 2011, 19(2): 316-322.