

文章编号: 0258-7025(2004)04-0487-04

# 激光熔覆梯度生物陶瓷涂层的研究

王 勇, 高家诚, 张亚平

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

**摘要** 钛合金表面涂覆羟基磷灰石(HA)用作硬组织植入体,既有优良的力学性能,又有优良的生物相容性,是材料学和生物医学中的研究热点。基于  $\text{CaCO}_3 + \text{CaHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  在高温下能反应生成羟基磷灰石,以及激光熔覆技术能够制备与基体材料结合良好的陶瓷涂层的事实,尝试了利用激光处理在钛合金表面同步合成与熔覆羟基磷灰石生物陶瓷涂层的新技术。实验表明,以  $80\text{CaCO}_3 - 20\text{CaHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,另加  $1\% \text{Y}_2\text{O}_3$  为原料,在功率密度  $13 \sim 15 \text{ W/mm}^2$ ,扫描速度  $630 \text{ mm/min}$  的处理条件下,在 TC4 钛合金表面成功地制备出以羟基磷灰石为主的、具有梯度特征的生物陶瓷涂层。该涂层由表及里钙含量逐渐减少,钛、钇递增,磷则是先增加后减少;致密度由表及里呈现出逐步提高的特征;显微硬度则逐渐降低。

**关键词** 激光技术;生物陶瓷;激光熔覆;梯度涂层

**中图分类号** TB 333;TN 249 **文献标识码** A

## Study on Graded Bioceramic Coating Cladded by Laser Beam

WANG Yong, GAO Jia-cheng, ZHANG Ya-ping

(College of Materials Science & Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract** Titanium alloy with hydroxyapatite (HA) coating, which has excellent mechanical properties and biocompatibility, is a promising artificial implant. In material and biomedical science, many efforts are made to develop this composite. At elevated temperature,  $\text{CaCO}_3$  reacts with  $\text{CaHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  to form HA. And laser-melting technique can produce ceramic coatings well bonded with substrate. So the experiment on synthesizing and cladding HA coating on TC4 surface can be made, simultaneously.  $80\text{CaCO}_3 - 20\text{CaHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  with  $1\% \text{Y}_2\text{O}_3$  in addition are used as raw materials. As laser treatment, the power density is  $13 \sim 15 \text{ W/mm}^2$  and the scanning rate is  $630 \text{ mm/min}$ . A graded bioceramic coating is cladded on Ti6Al4V, which mainly consists of HA. In this coating, as the depth increasing calcium content decreases, but titanium and yttrium change contrarily. The distribution of phosphorus is complex to increase followed by decrease. The porosity decreases from surface to substrate, which is similar to the distribution of micro-hardness.

**Key words** laser technique; bioceramic; laser cladding; graded coating

用激光熔覆技术可以根据基体的成分来设计性能优越的涂层。Y. T. Pei 等<sup>[1]</sup>在铝合金基体上用激光熔覆了 AlSi40 功能梯度涂层,发现从涂层底部至顶部,硅的形状、尺寸和数量均呈梯度变化。表明激光熔覆是制备梯度涂层的一种简单而有效的方法。

作者利用激光技术在钛合金表面实现了羟基磷灰石(HA)的同步合成与熔覆<sup>[2]</sup>。本文对涂层不同

部位的成分、组织及性能进行了分析和比较,发现其具有良好的梯度特征,这对于改善涂层质量,提高材料的生物相容性具有重要的作用。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 激光熔覆

基体材料为热轧退火态的 TC4 钛合金,熔覆前

收稿日期:2002-09-06;收到修改稿日期:2002-11-14

基金项目:国家自然科学基金(批准号:59571045)资助项目。

作者简介:王 勇(1968—),男,四川乐至人,重庆大学材料科学与工程学院副教授,博士,主要从事生物材料及粉末冶金的研究。E-mail:liuzhi@cqu.edu.cn

其表面经激光重熔预处理;原料涂层粉末为  $80\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-20\text{CaCO}_3$ , 另加  $1\% \text{Y}_2\text{O}_3$ , 粒径均小于  $44 \mu\text{m}$ 。

用 HJ-3 型横流 2 kW  $\text{CO}_2$  激光器进行激光熔覆, 激光波长为  $1.06 \mu\text{m}$ , 光斑直径  $\phi 4 \text{ mm}$ , 功率密度为  $13\sim 15 \text{ W/mm}^2$ , 扫描速度为  $630 \text{ mm/min}$ , 采用预置涂层粉末的方式进行多道搭接熔覆, 预置粉末厚  $0.2 \text{ mm}$ , 搭接率约  $50\%$ 。

## 1.2 检测分析

涂层组织结构观察使用 KYKY-1000 型扫描电镜 (SEM); 物相分析采用 D/max-2000 型 X 射线衍射仪 (XRD); 成分分析采用 Quanx X 射线荧光能谱仪, 熔覆处理后直接测试涂层表面的成分, 将涂层磨去, 至暴露出少量金属基体时测定界面成分; 并利用 SEM 附带的 QX-2000 型能谱仪对涂层的不同位置进行微区成分分析; 用 HV-1000 型显微硬度计测定了涂层至基体由表及里的硬度分布; 在 PME Olympus 金相显微镜下测定了涂层表面孔隙。

## 2 实验结果

### 2.1 物相分析

X 射线衍射分析表明 (图 1), 涂层中的主要物相为:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (HA),  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\beta$ -TCP),  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaY}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaY}_4\text{O}_7$ 。其中 HA 和  $\beta$ -TCP 属生物相容性良好的生物陶瓷相。

### 2.2 组织形貌

观察表明, 涂层厚度在  $150\sim 180 \mu\text{m}$  范围; 涂层晶粒细小, 且形状极不规则, 组织形貌复杂, 有块状、纤维状、团絮状等特征, 并有粒状析出物和孔隙等<sup>[3]</sup>。

图 2 显示了涂层至基体的纵截面形貌, 可见涂层上部疏松, 下部致密, 其整体呈现由表及里致密度逐渐增加的趋势。经测定, 涂层表面孔隙率为

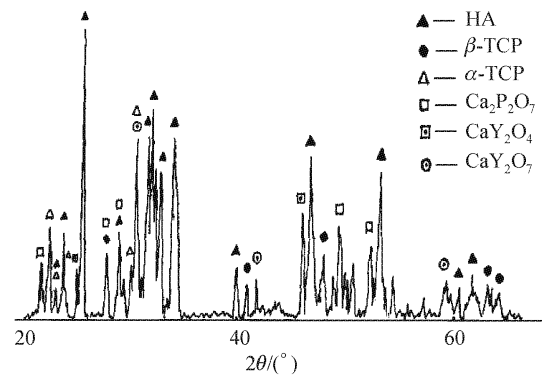


图 1 涂层的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD spectra of coating

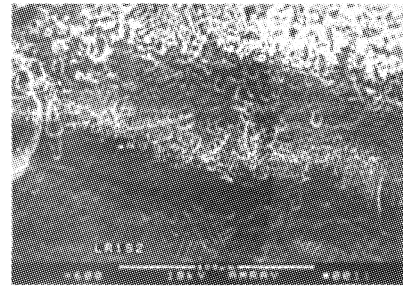


图 2 涂层至基体的纵截面形貌

Fig. 2 Morphology of coating and substrate

$15.1\%$ , 平均孔径  $46.78 \mu\text{m}$ , 部分孔隙之间通过裂纹相连<sup>[3]</sup>。还可以看出涂层与基体界面结合良好, 无裂纹等缺陷。

### 2.3 成分分析

用 X 射线荧光能谱仪分析了涂层表面和界面的化学成分, 结果见表 1。由表 1 可见, 试样表面的钙、磷含量高于界面, 而钇、钛低于界面, 由此可以推断, 该涂层由表及里存在成分梯度: 钙、磷含量递减, 而钇、钛、铝等递增。激光加热过程中, 涂层表面温度高于界面, 磷的烧损也更为剧烈, 所以其 Ca/P 比值也更高。

表 1 不同区域的化学成分 (wt.-%)

Table 1 Chemical composition of different areas (wt.-%)

Area	Ca	P	Y	Ti	Al	Ca/P
Surface	61.100	13.653	8.793	14.073	—	4.475
Interface	21.832	6.445	24.000	40.763	0.325	3.387

表 2 试样微区成分分析结果 (at.-%)

Table 2 Compositions of different locations (at.-%)

Area	Multiply	Ca	P	Ti	Ca/P
Coating	100	75.363	19.136	4.500	3.938
Upper coating	2000	86.965	9.017	2.742	9.645

用 QX-2000 型能谱仪沿涂层纵截面进行微区成分分析的结果见表 2。表 2 显示, 涂层上部钙含量及 Ca/P 比值高于整体水平, 而磷和钛均低于整体水平。由此可以得出与上述表面和界面成分对比相似的推论, 即该涂层由表及里钙含量递减, 而钛等递增。且由于近表面的磷烧损更为严重, 故磷含量先是呈现出由表及里逐渐增加的趋势, 达到一定深度后, 又逐渐减少, 直至界面。

#### 2.4 硬度分布

图 3 为由涂层至基体的硬度分布。由图可见, 试样近表层硬度最高, 离表面愈远, 硬度值愈低, 到达 0.25 mm 深处以后, 硬度变化趋缓, 至 0.45 mm 深以后, 硬度值趋于一致, 表现出良好的梯度分布。

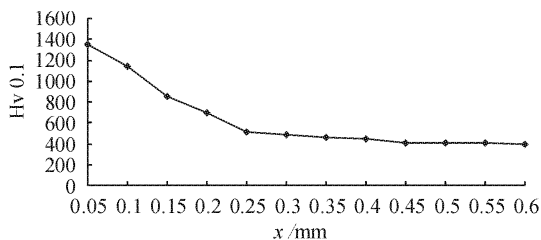


图 3 涂层至基体的硬度分布曲线

Fig. 3 Microhardness curves from coating to substrate

### 3 结果分析

#### 3.1 涂层的物相组成

采用的涂层原料体系在加热过程中的化学反应机理十分复杂, 涂层所得物相是在不同温度下形成的。常规加热条件下,  $\beta$ -TCP 在 1220°C 时将转变为  $\alpha$ -TCP, HA 在 1330°C 时发生分解。但是, 在本实验条件下, 由于激光处理是一个骤热骤冷过程, 涂层材料所经历的热循环较小, 高温停留时间较短, 难以满足  $\beta$ -TCP 晶型转变和 HA 分解的动力学条件, 可使其保留到室温, 从而获得生物相容性良好的涂层。这与作者<sup>[4]</sup>的热力学和动力学分析结果是吻合的。同时, 在采用了合适的功率密度和扫描速度, 使得涂层的稀释度较低, 也有利于 HA 的形成。

在获得的涂层中, HA 具有与人体无机物十分近似的成分和结构, 被认为是最有应用前景的生物陶瓷相; 而  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 属生物降解性材料, 当其植入体内后, 可以通过体液的溶解以及巨噬细胞的吞噬和吸收发生降解, 并参与新骨形成, 由无生命材料转变为生命组织的一部分, 目前也大量用作骨替代或修复材料<sup>[5]</sup>。因此, 可以认为本文所制备的生物

陶瓷涂层/金属基复合材料具有良好的生物相容性, 事实上, 这已经为体外生物学试验和动物植入试验所证明<sup>[2,6]</sup>。

#### 3.2 梯度涂层的形成及其对材料生物学性能的影响

激光熔覆过程中, 熔池表面因温度不同而存在表面能梯度, 正是这种表面能梯度成为熔体对流的驱动力<sup>[7]</sup>, 通常熔池表面物质的流动方向是由中心向外的, 在熔池边缘下降至底部, 然后在光束中心位置再产生向上的流动, 如图 4 所示。因此, 当激光熔池深入基体时, 基体材料必然与涂层材料产生混合, 使涂层受到一定的稀释, 降低涂层材料的纯度。但是, 这一混合过程也有利于基体与涂层发生化学反应, 形成良好的冶金结合, 因此, 涂层与基体的结合强度达到了 42.96 MPa<sup>[3]</sup>。

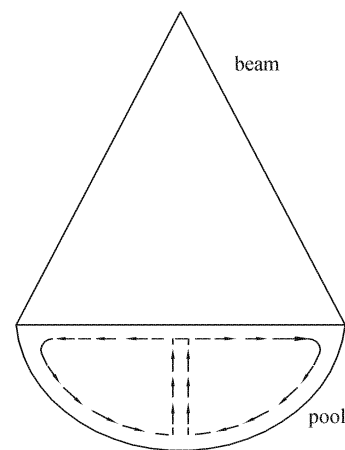


图 4 激光熔池中的对流情况

Fig. 4 Convection in laser pool

基体对涂层的稀释程度随着距界面距离的增大而降低<sup>[1]</sup>。所以在生物陶瓷涂层的制备过程中, 适当地选择激光工艺参数, 将 Ti, Al 等基体元素的迁移控制在合理的范围内, 使涂层具有良好的成分梯度, 既得到了结合良好的界面, 又避免涂层过度稀释, 在表面获得了大量的生物陶瓷相。涂层表面以陶瓷为主, 硬度很高, 基体为金属, 硬度较低。由于具有良好的成分梯度, 离基体越近, 涂层性能与基体相差越小, 所以涂层由表及里出现良好的硬度梯度, 这就有利于提高涂层烧结体的内聚力。因此该涂层复合材料植入生物体以后, 其表面能表现出良好的生物学性能, 与机体组织产生良好的生物性结合<sup>[6]</sup>, 缩短愈合时间, 而且涂层不易剥落, 有利于延长使用时间。

激光熔覆时, 迁移到涂层的 Ti, Al 等元素的活

性较大,容易与涂层中的陶瓷粉末产生化学反应,形成  $Al_3Y, Ca_3Ti_2O_4$  等相<sup>[3]</sup>,从而对涂层起到粘接和填充孔隙的作用,由于这些元素由里到外逐渐减少,所以涂层孔隙逐渐增加。对于植入体而言,直径大于  $100\ \mu m$  的表面孔隙有利于新生骨的长入,而其间的裂纹则可成为细胞和血管的生长通道<sup>[8,9]</sup>。同时,这些互连孔隙还可增强植入体与体内组织的机械咬合,抑制其早期松动,因而能有效地阻止纤维组织在植入体周围产生<sup>[10]</sup>。D. S. Metsger 等<sup>[11]</sup> 研究指出,随着孔隙率的增加,烧结 HA 的弹性模量呈指数关系下降,考虑到致密羟基磷灰石的弹性模量远大于人体致密骨,孔隙的存在无疑能改善植入体与人骨弹性模量的匹配,从而提高其力学相容性。涂层下部较高的致密度则可对基体元素的扩散逸出起到屏蔽作用,防止 Al, V 等有害元素进入生物体产生危害。

## 4 结 论

1) 在本实验条件下,利用激光处理在钛合金表面实现了 HA 生物陶瓷的同步合成与熔覆。

2) 涂层的成分和性能具有梯度分布。涂层由表及里钙含量逐渐减少,钛、钇递增,磷则是先增加后减少;致密度由表及里呈现出逐步提高的特征;显微硬度则逐渐降低。

3) 制备梯度生物陶瓷涂层工艺方法简单、成本低廉、生产周期短,值得深入研究并加以推广。

## 参 考 文 献

- 1 Y. T. Pei, J. Th. M. de Hosson. Functionally graded materials produced by laser cladding [J]. *Acta Mater.*, 2000, **48**(10):2617~2624
- 2 Gao Jiacheng, Zhang Yaping, Wen Jing *et al.*. Laser surface coating of RE bioceramic layer on TC4 [J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2000, **10**(4):477~480
- 3 Wang Yong. Synthesizing and Cladding Re-Bioceramic Composite Coating on Titanium Alloy with Laser Beam [D]. Ph. D. Dissertation of Chongqing University, 2002
- 4 Gao Jiacheng, Zhang Yaping, Chen Mingfei. Thermodynamic and dynamics of laser synthesizing HA bioceramic coating [J]. *Functional Materials*, 1998, **29**(6):635~638
- 5 Li Shipu, Yan Yuhua. Studies on degradation mechanism and metabolic way of  $\beta$ -TCP ceramics [J]. *Chinese Science Fund*, 1999, (2):99~100
- 6 Zhang Yaping, Gao Jiacheng, Wen Jing *et al.*. Biocompatibility of bioceramic coating on TC4 by laser cladding [J]. *Chinese Journal of Biomedical Engineering*, 2002, **21**(3):242~245
- 7 H. J. Hegge, J. Th. M. de Hosson. The influence of convection on the homogeneity of laser applied coatings [C]. *Surface Engineering Practice*, 1990. 159~167
- 8 G. Carotenuto, G. Spagnuolo, L. Ambrosio *et al.*. Macroporous hydroxyapatite as alloplastic material for dental applications [J]. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 1999, **10**(10):671~676
- 9 J. X. Lu, B. Flautre, K. Anselme *et al.*. Role of interconnections in porous bioceramics on bone recolonization *in vitro* and *in vivo* [J]. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 1999, **10**(2):111~120
- 10 K. A. Hing, S. M. Best, W. Bonfield. Characterization of porous hydroxyapatite [J]. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 1999, **10**(3):135~145
- 11 D. S. Metsger, M. R. Rieger, D. W. Foreman. Mechanical properties of sintered hydroxyapatite and tricalcium phosphate ceramic [J]. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 1999, **10**(1):9~17

1 Y. T. Pei, J. Th. M. de Hosson. Functionally graded