

文章编号: 0258-7025(2004)08-1021-04

# 激光熔覆 HA 生物陶瓷梯度涂层的 微观组织结构

陈传忠<sup>1</sup>, 王佃刚<sup>1</sup>, 徐 萍<sup>2</sup>, 包全合<sup>1</sup>, 张 亮<sup>1</sup>, 雷廷权<sup>1,3</sup>

(<sup>1</sup> 山东大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250061; <sup>2</sup> 济南电子机械工程学院, 山东 济南 250101)  
<sup>3</sup> 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要** 利用激光熔覆的方法在纯钛表面制备了羟基磷灰石(HA)生物陶瓷梯度涂层,通过电子探针和 X 射线衍射仪(XRD)对不同工艺参数下制备的涂层进行了微观组织观察和物相分析。实验结果表明,当激光功率为 600 W,扫描速度为 3.5 mm/s 时,在纯钛表面可获得组织致密结合形态好的 HA 生物陶瓷梯度涂层,涂层的组织为胞枝晶和枝状晶,与人体骨组织的结构相似,主要由生物活性较好的 HA 相以及  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 等钙磷相组成,涂层下部的 Ca,P 的原子比例与 HA 中的 Ca,P 的原子比例相当,涂层表面因 P 的丢失而使其比例略高。随着功率的提高,涂层组织出现了少量的微孔,微孔的出现有利于骨组织在其上面植入生长,但涂层中 Ca,P 的原子比例升高,涂层的生物活性降低。随着扫描速度的加快,涂层熔化不充分,组织疏松,强度降低,影响了其使用。

**关键词** 激光技术;生物材料;激光熔覆;组织结构;羟基磷灰石;梯度涂层

**中图分类号** TB 39;TN 249 **文献标识码** A

## Microstructure of Laser Cladding Hydroxyapatite Bioceramic Gradient Coatings

CHEN Chuan-zhong<sup>1</sup>, WANG Dian-gang<sup>1</sup>, XU Ping<sup>2</sup>,  
BAO Quan-he<sup>1</sup>, ZHANG Liang<sup>1</sup>, LEI Ting-quan<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan, Shandong 250061, China

<sup>2</sup> Jinan Electronic-Mechanical Engineering School, Jinan, Shandong 250101, China

<sup>3</sup> School of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China

**Abstract** HA (hydroxyapatite) bioceramic gradient coatings are prepared on titanium by laser cladding, the microstructure and phases analysis of laser clad HA bioceramic coating are studied by means of electron probe microanalysis (EPMA) and X-ray diffraction (XRD). The results show that when the laser power is 600 W and the scanning speed is 3.5 mm/s, the compact and good-bonding HA bioceramic gradient coatings can be obtained, and the microstructure is cellular and dendritic crystal which is similar to that of human hard tissue. The coatings consist of the phases of HA,  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and so on, and the Ca/P ratio in bottom coating is near to that in HA, but in upper coating it is a little higher. If laser power rises, porous structure is produced which is favor to the embedding and growing of bone tissue, but the Ca/P ratio in HA coatings increases and the biocompatibility decreases. If the scanning speed is faster, the coating will not melt enough, so the microstructure is loose and the coating strength descends.

**Key words** laser technique; biomaterial; laser cladding; microstructure; hydroxyapatite; gradient coating

## 1 引 言

人体种植材料种类繁多,钛和羟基磷灰石

(HA)分别作为生物活性最好的金属材料 and 陶瓷材料在生物医学材料的研究开发中都得到了广泛的应

收稿日期:2003-07-21;收到修改稿日期:2004-01-13

作者简介:陈传忠(1963—),男,山东德州人,山东大学材料科学与工程学院教授,工学博士,博士生导师,研究方向为生物骨科材料与临床应用、材料表面激光强化和改性。E-mail:czchen@sdu.edu.cn

用<sup>[1,2]</sup>。在金属钛基体上制备 HA 生物陶瓷涂层可以将生物陶瓷的稳定性、良好的生物活性和金属的高强度、良好韧性结合在一起,因此作为生物硬质植入材料在医学上得到了长足的发展<sup>[3]</sup>。目前,在钛(合金)上制备 HA 生物陶瓷涂层的方法主要有电泳沉积、化学沉积、离子注入、火焰喷涂、等离子喷涂等几种<sup>[4]</sup>。而以上方法获得的涂层界面结合状况差,涂层结晶度低、涂层组织粗大以及 HA 的分解严重,这都会导致涂层的脱落和植入后涂层表面的溶解,并导致生物活性的降低,从而降低其使用寿命。因此所制备涂层的使用受到了一定的限制。

激光在表面改性、涂层熔覆等诸多方面都得到了广泛的应用<sup>[5,6]</sup>,利用激光熔覆可以获得耐热、耐腐蚀、热障、抗氧化等一系列特殊性能的涂层<sup>[7]</sup>。利用激光作为能源制备 HA 生物涂层为生物涂层的制备提供了一种崭新的方法,重庆大学的张亚平等曾以奥氏体不锈钢为基体激光熔覆 HA 生物涂层,并在过渡层中添加 Ni/Al 以增加涂层与基体的结合强度<sup>[8,9]</sup>,但 Ni/Al 中的 Al 具有一定的生物毒性,可通过涂层扩散到人体组织中,另外有部分人群对 Ni 有过敏反应,因而应避免使用含 Al, Ni 元素的材料。为此本试验结合梯度涂层设计的特点,采用激光熔覆的方法在纯钛表面制备 HA 生物陶瓷梯度涂层,采用 Ti/HA 为过渡层,起到桥接 Ti 基体和表面 HA 陶瓷涂层的过渡作用,通过梯度设计、工艺选择制备出成本低、结合状态优良的 HA 陶瓷涂层。

## 2 试验材料和方法

基体材料为工业纯钛 TA2,将其加工成  $\phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  的圆柱体。涂层材料选用高结晶度 HA 粉末, Ti 粉选用 TA1 粉末。预涂覆层的制备采用水玻璃作为粘合剂。

激光熔覆层预涂覆层采用手工分步涂覆方法制备,过渡层组份为 50 wt.-% Ti + 50 wt.-% HA,厚度 100~150  $\mu\text{m}$ ,待过渡层干燥后再进行 HA 层的预置,厚度在 150~200  $\mu\text{m}$  之间。采用 HJ-4 型 1.5 kW 工业用横流  $\text{CO}_2$  激光器进行 HA 生物涂层的制备,激光功率为 500~800 W,光斑直径为 4 mm,扫描速度为 3.5~31.9 mm/s。全部样品采用单道扫描,并在熔覆过程中吹送氩气保护熔池以防氧化。

利用 D/max-rc 型阳极转靶 X 射线衍射(XRD)仪进行物相分析,利用 JXA-8800R 型电子探针分析仪进行涂层组织观察和成分分析(沿垂直光束扫描

方向截取试样,观察截面形貌)。

## 3 结果与分析

图 1(a),(b)分别为激光功率为 600 W,扫描速度为 3.5 mm/s 时涂层与过渡层、过渡层与基体的结合形貌。从图 1(a)可以看出涂层与过渡层结合紧密,结合处无任何裂纹和组织缺陷。涂层组织自结合面而上生长,呈现明显的胞枝晶形态,胞枝晶排列规则致密,结合面以下过渡层的组织细小致密,亦为胞枝晶,但其生长方向有任意性。涂层在冷却过程中受成分梯度和温度梯度的影响明显,尤其温度梯度对其影响更为严重,晶粒形核后沿着热流方向生长,形成自下而上生长的胞枝晶。从图 1(b)过渡层与基体的结合形貌看,二者的结合处没有明显的分界面,形成了很好的冶金结合,过渡层组织沿着基体组织外延生长,为致密的胞状晶及胞状树枝晶。

图 2 分别为涂层的上部、下部的组织形貌,从图中可以看出涂层组织为细小的胞枝晶,组织排列紧密,没有明显的裂纹和缺陷,并且晶体的长宽比很大,与人体骨组织的结构更相似。比较图 2(a),(b)还可以发现,涂层上部组织细小,下部组织略显粗大,这是因为越靠近涂层表面过冷度越大,冷却速度就越快,组织也就越细小。电子探针成分分析发现,

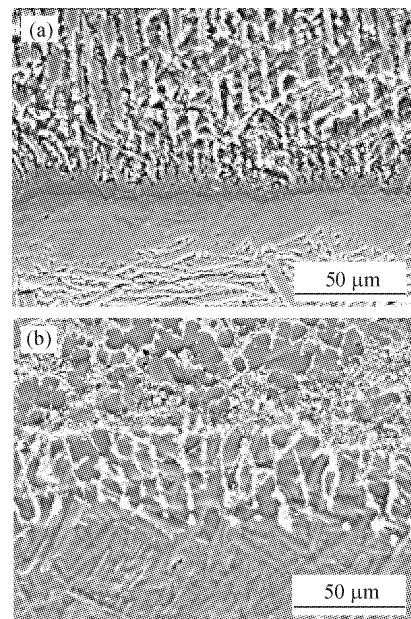


图 1  $P = 600 \text{ W}$ ,  $v = 3.5 \text{ mm/s}$  时激光熔覆层结合形态

Fig. 1 Bonding states of laser clad HA coating

( $P = 600 \text{ W}$ ,  $v = 3.5 \text{ mm/s}$ )

(a) between clad layer and transition layer;

(b) between transition layer and substrate

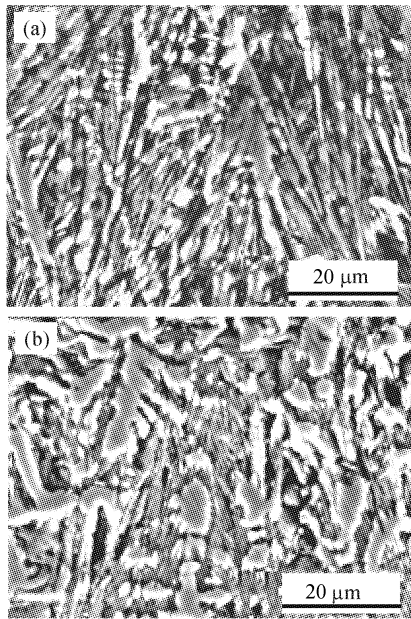


图 2  $P = 600\text{ W}$ ,  $v = 3.5\text{ mm/s}$  时涂层组织形貌  
 Fig. 2 Microstructure of laser clad layer  
 ( $P = 600\text{ W}$ ,  $v = 3.5\text{ mm/s}$ )  
 (a) upper-layer; (b) bottom-layer

涂层下部 Ca,P 的原子比  $\text{Ca/P} = 23.53\% : 13.81\% = 1.70$ , 其比例稍微高于 HA 中 Ca,P 的原子比 1.67, 而涂层上部表面的 Ca,P 的原子比却是 2.35. 原子比例的提高是因为 HA 的分解产生的 P 及其 P 的氧化物的挥发造成的, 而涂层上下部 Ca,P 的原子比例的不同说明越接近涂层表面 P 的逸出越容易, P 的含量就越低. 从图 3 过渡层的组织形貌可以看出, 过渡层组织为胞枝晶和片状组织, 组织致密, 过渡层中 O,Ca,P,Ti 的质量百分含量分别为 30.62%, 25.65%, 12.55%, 30.83%, 其余为 0.35%, 其成分符合梯度涂层的成分设计. 其中胞枝晶中 Ti,O 含量总和超过 90%, 而其他组织的 Ti,O 含量则低于 10%, 说明胞枝晶为钛及其氧化物, 而其他组织为钙磷化合物, 且二者交替分布, 紧密结合, 共同组成具有梯度性质的过渡层. 另外, 对涂层的成分分析发现涂层中基本不存在 Si,Na 元素, 这说明水玻璃中的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  在激光熔覆过程中, 通过反应造渣浮出涂层表面结壳后脱落, 因而不会对涂层的质量造成负面影响, 另外,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  亦是生物玻璃的主要成分<sup>[10]</sup>, 所以涂层即使含有少量的 Si,Na 元素也不会对人体造成危害.

图 4 为涂层的 X 射线衍射图, 从图中可以看出涂层结晶度很高, 晶相主要有 HA,  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  等. HA 以及钙磷相  $\alpha\text{-}$

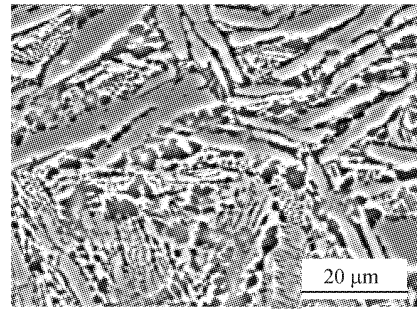


图 3  $P = 600\text{ W}$ ,  $v = 3.5\text{ mm/s}$  时过渡层组织形貌  
 Fig. 3 Microstructure of transition layer  
 ( $P = 600\text{ W}$ ,  $v = 3.5\text{ mm/s}$ )

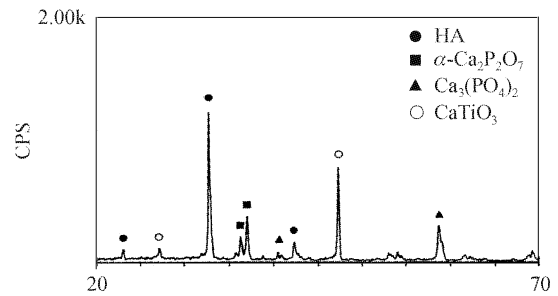
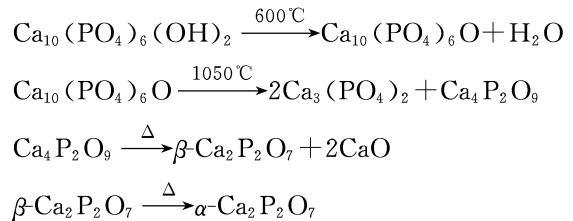


图 4  $P = 600\text{ W}$ ,  $v = 3.5\text{ mm/s}$  时涂层 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD pattern of laser clad coating  
 ( $P = 600\text{ W}$ ,  $v = 3.5\text{ mm/s}$ )

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  都具有很好的生物活性, 况且  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  在适当的热处理环境下会反应生成 HA, 因此, 这些相的生成仍然可以保证涂层良好的生物相容性及其生物活性. HA 在高温下会依次发生下面反应<sup>[11]</sup>



因此, 涂层中观察到了 HA 以及钙磷相  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  等相, 但同时高温下 HA 还可直接分解生成 CaO 和 P 单质及其氧化物, P 单质及其氧化物沸点低, 易从涂层中逸出, 而 CaO 则可与基体 Ti 氧化后的产物  $\text{TiO}_2$  作用生成  $\text{CaTiO}_3$ .

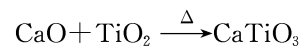


图 5 为激光功率为 800 W, 扫描速度为 3.5 mm/s 时涂层的形貌照片, 从图中可以看出涂层的组织致密, 并有一些微孔和晶间析出物, 致密的组织有利于涂层强度的提高, 微孔则有利于骨组织的植

入生长。其面成分分析结果显示涂层中 Ca, P 的原子百分含量分别为 24.22%, 10.21%, 其原子比 Ca/P=2.37, 远远大于理论值 1.67, 从而大大降低了涂层的生物活性。激光熔覆时, 熔覆层熔化后体积会膨胀, HA 会分解, 激光功率越高 HA 的分解越严重, 部分分解产物气化会在熔池内部产生气孔, 在保护氩气流的作用下, 熔池形成后便被迅速冷却。涂层组织的迅速形核结晶, 致使熔池内熔体得不到互熔, 晶粒来不及团聚便凝聚下来, 从而局部冷却所产生的少量微小缩孔以及内部的气孔得不到补充, 于是便形成了如图 5 所示的组织形貌。而 HA 的分解, P 及其氧化物的挥发则造成了涂层 Ca, P 比例的严重偏离, 这使涂层的使用受得了很大的限制。

当激光功率为 600 W, 扫描速度为 8.7 mm/s 时, 从图 6 可以看出涂层组织为颗粒状, 大小分布不太均匀。扫描速度的加快使涂层的熔化不充分, 重新结晶后造成了涂层组织的疏松。疏松的颗粒状组织会使涂层的强度降低, 涂层容易脱落。

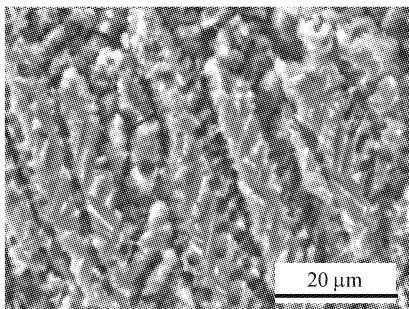


图 5  $P=800\text{ W}$ ,  $v=3.5\text{ mm/s}$  时涂层的组织形貌  
Fig. 5 Microstructure of laser clad layer  
( $P=800\text{ W}$ ,  $v=3.5\text{ mm/s}$ )

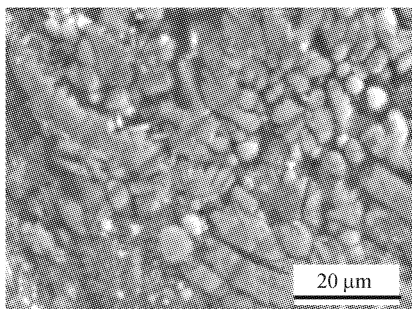


图 6  $P=600\text{ W}$ ,  $v=8.7\text{ mm/s}$  时涂层的组织形貌  
Fig. 6 Microstructure of laser clad layer  
( $P=600\text{ W}$ ,  $v=8.7\text{ mm/s}$ )

## 4 结 论

1) 在合适的工艺参数下, 纯钛表面激光熔覆 HA 陶瓷可获得高质量的 HA 生物陶瓷梯度涂层。

当激光功率 600 W, 扫描速度 3.5 mm/s 时, 涂层的组织为致密的胞枝晶和枝状晶, 主要由生物活性较好的 HA 相以及  $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  等钙磷相组成, 满足生物涂层的要求。

2) 激光熔覆 HA 生物涂层时, 激光功率过高会造成涂层 P 的丢失严重, Ca, P 比例的升高, 使涂层的生物活性降低, 而扫描速度过快容易形成疏松的组织, 引起涂层强度的降低。

## 参 考 文 献

- Ke Hua, Ning Congqin, Jia Dechang *et al.*. Development of hydroxyapatite and titanium as bone substitute materials [J]. *Nonferrous Metals*, 2001, **53**(4):8~14  
柯 华, 宁聪琴, 贾德昌等. 羟基磷灰石及钛作为骨替代材料的研究进展[J]. 有色金属, 2001, **53**(4):8~14
- Chenglin Chu, Jingchuan Zhu, Zhongda Yin *et al.*. Structure optimization and properties of hydroxyapatite-Ti symmetrical functionally graded biomaterial [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, **316**(11):205~210
- Fu Tao, Zhang Yumei, Han Yong *et al.*. Duplex prepared hydroxyapatite coating and its biocompatibility [J]. *J. Inorganic Materials*, 2001, **16**(3):522~528  
付 涛, 张玉梅, 憨 勇等. 羟基磷灰石生物涂层的复合制备与生物相容性[J]. 无机材料学报, 2001, **16**(3):522~528
- Xiao Xiulan, Chen Caifeng, Chen Zhigang. Stability of hydroxyapatite coatings [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2003, **27**(4):4~6  
肖秀兰, 陈彩凤, 陈志刚. 羟基磷灰石涂层制备技术及其稳定性[J]. 机械工程材料, 2003, **27**(4):4~6
- Mingming Chen, Peisheng Ma, Xinxing Liu. Applications of laser in the field of chemical solubility determination [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2003, **1**(10):609~610
- Yang Yimin, Guo Jian, Yang Guowei *et al.*. Experimental study on infrared film of antireflective amorphous carbon on silicon [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(11):1296~1299  
杨益民, 郭 建, 杨国伟等. 以非晶碳作硅基红外透膜的实验研究[J]. 光学学报, 2002, **22**(11):1296~1299
- Zhang Ninglin, Song Zhitang, Xing Su *et al.*. Investigations on the relations between crystal structure and electrical properties of  $\text{ZrO}_2$  thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(4):345~348  
章宁琳, 宋志棠, 邢 溯等. 准分子脉冲激光沉积法制备的  $\text{ZrO}_2$  薄膜结构和电学性能的研究[J]. 中国激光, 2003, **30**(4):345~348
- Gao Jiacheng, Zhang Yaping, Tan Jifu. The microstructure of the bioceramic coatings by laser cladding [J]. *Materials Engineering*, 1994, (6):16~18  
高家诚, 张亚平, 谭继福. 激光制备生物陶瓷涂层的显微组织研究[J]. 材料工程, 1994, (6):16~18
- Zhang Yaping, Gao Jiacheng, Tan Jifu *et al.*. Laser cladding bioceramic composite coatings [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 1994, **8**(1):93~96  
张亚平, 高家诚, 谭继福等. 激光熔覆生物陶瓷复合涂层[J]. 材料研究学报, 1994, **8**(1):93~96
- Li Yubao. *Biomedical Materials* [M]. 1st edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. 80~126  
李玉宝. 生物医学材料[M]. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2003. 80~126
- Haitong Zeng, William R. Lacey. XPS, EDX and FTIR analysis of pulsed laser deposited calcium phosphate bioceramic coatings; the effects of various process parameters [J]. *Biomaterials*, 2000, **21**(1):23~30