

文章编号: 0258-7025(2009)10-2717-05

激光快速成形工艺参数对生物陶瓷复合 涂层物相组成的影响

关泰红¹ 高勃¹ 吕晓卫² 林鑫² 赵雯¹

(¹ 第四军医大学口腔医院修复科, 陕西 西安 710032; ² 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要 以统计学析因设计分组, X射线衍射(XRD)仪进行物相分析, 研究了激光快速成形工艺参数对生物陶瓷复合涂层物相组成的影响, 并优选出适合生物陶瓷物相生成的工艺参数。结果表明, 高功率下涂层中非生物陶瓷相 CaO 和 CaTiO₃ 占优势, 低功率下生物陶瓷相磷酸三钙(TCP)大量存在, 非生物陶瓷相 CaO 和 CaTiO₃ 消失, 激光功率对涂层物相的种类和含量均有影响; 高扫描速度(1500 mm/min)下涂层物相由 TCP, CaO 和 CaTiO₃ 组成, 其中 TCP 的含量最大, 随扫描速度降低, 陶瓷相 TCP 的含量降低, 非陶瓷相 CaO 和 CaTiO₃ 含量增加, 扫描速度仅影响涂层物相的含量, 而对物相的种类无影响。800 W+500 mm/min 的工艺参数下制备的涂层中生物活性成分较多, 因此比较适合制备生物陶瓷物复合涂层。

关键词 激光技术; 激光快速成形; 生物陶瓷涂层; X射线衍射分析; 工艺参数

中图分类号 TN249 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093610.2717

Effect of Technologic Parameters on Phases of Bioceramic Coating Prepared by Laser Rapid Forming

Guan Taihong¹ Gao bo¹ Lü Xiaowei² Lin Xin² Zhao Wen¹

¹ Department of Prosthodontics, College of Stomatology,
The Fourth Military Medical University, Xi'an, Shaanxi 710032, China
² State Key Laboratory of Solidification Processing,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, China

Abstract The method of statistics factorial experiment was applied on the experiment. X-ray diffraction (XRD) was used to characterize the phases in coatings. Proper technologic parameters were found by evaluating the effect of technologic parameters of laser rapid forming on phases of bioceramic coatings. The results showed that CaO and CaTiO₃ were obtained with high laser power, while Ca₃(PO₄)₂ (TCP) was obtained with low laser power. Laser power can not only affect the quantity of the phases in the coatings, but also their kinds. TCP was also obtained at high scanning velocity, while CaO and CaTiO₃ were obtained at low scanning velocity. The scanning velocity can only affect the quantity of the phases in the coatings. When the laser power was 800 W and the scanning velocity was 500 mm/min, bioceramic coatings with more TCP can be obtained.

Key words laser technique; laser rapid forming; bioceramic coating; X-ray diffraction analysis; technologic parameter

收稿日期: 2008-10-28; 收到修改稿日期: 2008-12-24

基金项目: 国家 863 计划(2006AA03Z449)资助项目。

作者简介: 关泰红(1978—), 男, 硕士研究生, 主要从事先进制造技术在口腔医学中的应用研究。

E-mail: gthfmmu@hotmail.com

导师简介: 高勃(1965—), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事口腔金属材料研究和先进制造技术在口腔医学中的应用研究。E-mail: gaobo@fmmu.edu.cn(通信联系人)

1 引 言

生物活性陶瓷材料是用于人体器官替换、修补的一种材料^[1],此类材料具有良好的生物相容性和生物活性,其中羟基磷灰石(HA)和磷酸三钙(TCP)因与人体骨组织的无机成分类似,在人体骨组织替代和修复方面应用前景十分广阔^[2]。但是生物陶瓷的力学性能较差、脆性大、强度低,限制了其在人体荷重部位使用^[3,4],因此,将具有良好生物学性能的生物陶瓷材料与力学性能较好的生物惰性金属材料相结合,制备既具有金属的强度和韧性,又具有生物陶瓷的生物相容性和生物活性的复合材料,成为目前国内外学者研究的热点。

激光熔覆技术是一种新兴的材料制备方法,借助激光的高能量,能够实现不同材料间的结合,因此被广泛应用于涂层材料的制备。目前通过激光熔覆的方法可以在金属表面制备结合力较好的生物陶瓷复合涂层,但制备过程中,涂层物质容易在激光作用下分解,造成涂层物相组成不易精确控制^[5-7]。激光快速成形技术(也称激光立体成形或激光近形制造技术),是将激光熔覆和快速原型制造技术相结合的高新技术^[8],既具有激光熔覆技术制备涂层材料的优点,同时整个控制系统又具有快速原型技术快速、准确、经济的优点。本研究采用激光快速成形技术,以HA制备的原料组分 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3 为原料,采用混合粉末在纯钛金属上制备生物陶瓷复合涂层,分析激光快速成形工艺参数对生物陶瓷复合涂层物相组成的影响,探索制备生物陶瓷涂层的适合工艺条件。

2 实验方法

本研究在西北工业大学凝固技术国家重点实验室的激光快速成形系统上完成。该系统由ROFIN-SINA RS-850型 CO_2 横流激光器,LPM-408四轴联动数控工作台,JPSF-2型送粉器和自制送粉喷嘴等设备组成。

粉末材料采用化学纯 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (粒度80~100目,纯度99.9%)和 CaCO_3 (粒度100~200目,纯度99.9%)粉末。目前在生物陶瓷中具有良好生物活性的相主要有HA和TCP相,因此,本研究制备的生物陶瓷涂层以获得HA和TCP相为主要目标。由于HA的 $m(\text{Ca}):m(\text{P})=1.67$,TCP的 $m(\text{Ca}):m(\text{P})=1.5$,同时考虑到激光熔覆过程中Ca、P存在烧损现象,特别是P的烧损更严重,故将原料

粉末 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3 按 $m(\text{Ca}):m(\text{P})=1.5$ (质量分数80% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ +20% CaCO_3)配比成混合粉末进行单层单道熔覆。基体材料选用尺寸为140 mm×60 mm×6 mm TA2纯钛板材。实验前对基底材料的表面依次用无水乙醇和丙酮清洗。试验过程中采用氩气进行熔池保护。

为了考察工艺参数对生物陶瓷复合涂层物相形成的影响,以统计学析因设计两因素3水平分组进行单层单道熔覆实验。所选择的因素为激光功率和扫描速度,根据预试验的经验和已知的成形规律选取两个因素的3个不同水平(高、中、低)为:功率:2000 W,1300 W,800 W;扫描速度:1500 mm/min,1000 mm/min,500 mm/min;送粉量对涂层单层熔覆厚度具有直接影响^[9],送粉量大涂层厚度增加,提高涂层开裂趋势,送粉量小涂层厚度减小,降低涂层成形效率^[10],本实验预试验显示送粉量为3.2 g/min时涂层成形质量较佳,因此本试验将其设为3.2 g/min。总体采用的工艺参数见表1。

表1 单层单道熔覆工艺参数表

Table 1 Factorial design table of technologic parameters

Group	Power /W	Scanning speed	Feed powder
		/(mm/min)	amount /(g/min)
1	2000	1500	3.2
2	2000	1000	3.2
3	2000	500	3.2
4	1300	1500	3.2
5	1300	1000	3.2
6	1300	500	3.2
7	800	1500	3.2
8	800	1000	3.2
9	800	500	3.2

成形涂层经机械方式剥脱,按照X射线衍射(XRD)测定试样要求研磨成200目粉末,利用RIGAKV D/MAX-2400型转靶X射线衍射仪对1~6组和第9组成形涂层进行物相分析。需要说明的是,在第7和第8组工艺参数下熔覆的涂层不能与基体材料结合,并且熔覆生成物在载粉气和保护气氛作用下被吹散,无法完成XRD测定要求的试样量,因此无法对其进行测定。仅对1~6组和第9组成形涂层的物相分析并不影响对制备生物陶瓷涂层适合工艺条件的探索。

3 结果与分析

所制备的涂层如图1所示,第7组和第8组由于所用功率较低,且扫描速度比较大,故没有在基体

材料上形成涂层,其余各组涂层与基体材料结合良好。第 9 组涂层的颜色为白色,这与其他涂层在外表上存在较大差异。

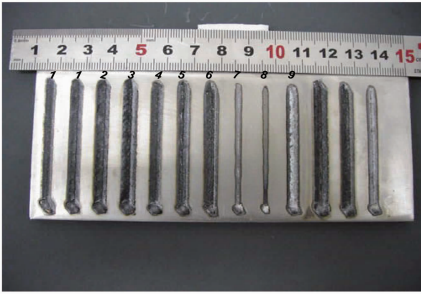


图 1 1~9 组不同工艺参数成形试件图

Fig. 1 Specimens of 1st-9th groups under different process parameters

X 射线衍射分析表明(如图 2 所示),涂层中主要物相为:CaO, CaTiO₃, TCP。其中 TCP 属生物陶瓷相,这与陈传忠等的研究结果相似^[11~15]。由于涂层与基体材料结合较好,在涂层机械剥脱的过程中不可避免地会将基体材料中的部分 Ti 剥离,因此粉末中还有一定量的 Ti,造成图 2 中不同组别 Ti 的三强衍射峰都很明显的情况。

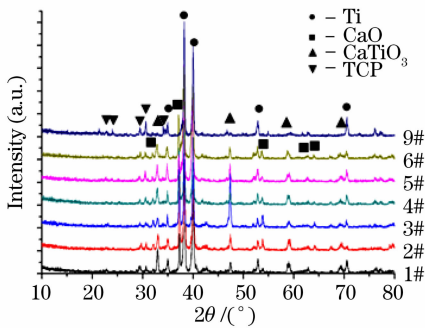


图 2 第 1~6 和第 9 组涂层 XRD 对比图

Fig. 2 XRD patterns of coatings in 1st~6th and 9th groups

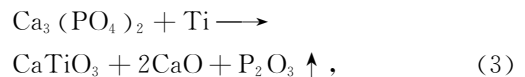
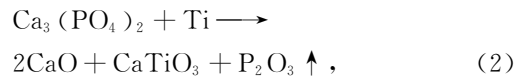
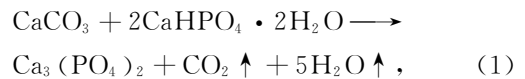
3.1 功率对涂层物相的影响

工艺参数中,功率共分为高、中和低 3 个水平,如表 1 所示。1~3 组为高功率,4~6 组为中功率,7~9 组为低功率。图 2 的 XRD 测试结果表明 1~6 组涂层所含物相完全相同,都有 CaO, CaTiO₃ 和 TCP,而第 9 组中 CaO 和 CaTiO₃ 的衍射峰消失,所含物相仅有 TCP,说明在低功率条件下较易生成陶瓷相 TCP,在高、中功率下较易生成非陶瓷相 CaO 和 CaTiO₃。

由于不同组别涂层的制备条件和 XRD 测试条件相同,因此 XRD 衍射峰的强度与其所对应物质的含量成正比关系,当某一物质所对应的 XRD 衍

射峰强度增大时说明其含量增高,反之降低^[16]。对图 2 中 1 组和 4 组,2 组和 5 组,3 组,6 组和 9 组的 XRD 图谱对比分析(相同扫描速度不同功率),可以看出 1, 4 组 CaO 的三强衍射峰($2\theta = 32.19^\circ, 37.35^\circ, 53.85^\circ$)和 TCP 的三强衍射峰($2\theta = 24.10^\circ, 30.75^\circ, 34.18^\circ$)没有明显变化, CaTiO₃ 的最强衍射峰($2\theta = 33.11^\circ$)随着功率的升高有升高趋势;2, 5 组 CaO 的最强衍射峰($2\theta = 53.85^\circ$)随着功率的升高有升高趋势, CaTiO₃ 的三强衍射峰无明显变化, TCP 的衍射峰($2\theta = 30.75^\circ, 34.18^\circ$)随着功率的升高有降低趋势;3, 6 和 9 组 CaO 的三强衍射峰和 CaTiO₃ 的三强衍射峰($2\theta = 33.12^\circ, 47.50^\circ, 59.36^\circ$)随着功率的升高有升高趋势, TCP 的衍射峰($2\theta = 30.75^\circ, 34.18^\circ$)随着功率的升高有降低趋势。

据文献^[17]报道,在高温条件下制备生物陶瓷常导致 Ca 元素和 P 元素的蒸发,为避免这一现象可以采用降低熔池温度的方法来稳定生物陶瓷物相。由于激光功率直接影响熔池的温度,熔池温度随功率的升高而升高^[18],因此,制备过程中,在保证粉末熔化的情况下,通过选用较低的功率,可以降低熔池温度、防止 Ca 和 P 元素的烧损。从以上结果可知高功率下涂层中非生物陶瓷相 CaO 和 CaTiO₃ 占优势, TCP 衍射峰接近消失,低功率下生物陶瓷相 TCP 大量存在,非生物陶瓷相 CaO 和 CaTiO₃ 消失,这说明激光功率对涂层物相的种类和含量均有影响,其反应过程符合关系



低功率条件下发生反应(1), Ti 没有参与反应,只有 CaCO₃ 与 CaHPO₄ · 2H₂O 参加了反应生成了 TCP;

中功率条件下发生反应(1)和(2), Ti 明显参与了反应,生成物质以 CaO 和 CaTiO₃ 为主(CaO 占优势), TCP 含量较少;

高功率条件下发生反应(3),生成物质以 CaTiO₃ 和 CaO 为主(CaTiO₃ 占明显优势), TCP 消失。

3.2 扫描速度对涂层物相的影响

对图 2 中 1~3 组, 4~6 组的 XRD 图谱对比分析(相同功率不同扫描速度),从中可以看出 1~3 组

涂层所含物相完全相同,都有 CaO, CaTiO₃ 和 TCP,其中 CaO 和 CaTiO₃ 的最强衍射峰($2\theta = 33.12^\circ, 59.36^\circ$)随着扫描速度的提高具有降低的趋势, TCP 的三强衍射峰没有明显变化; 4~6 组的 CaO, CaTiO₃ 和 TCP 的三强衍射峰强度变化不明显。由于功率较低,在扫描速度为 1500 mm/min 和 1000 mm/min 时粉末无法在基体材料上熔融成形(7,8 组),只有在扫描速度为 500 mm/min 时涂层成功成形(9 组),所以无法进行 7~9 组的对比分析,但从第 9 组涂层 XRD 物相图中可以看出其仅含有 TCP 的衍射峰, CaTiO₃ 和 CaO 的衍射峰消失,这与第 1~6 组涂层的结果差别比较大。

扫描速度主要影响熔池停留时间,扫描速度增大,则熔池停留时间减小,导致熔池升温 and 降温的速度增快^[9],抑制整个化学反应的充分进行,从以上相同功率不同扫描速度成形涂层 XRD 物相的对比结果可以看出,高扫描速度下涂层物相由 TCP, CaO 和 CaTiO₃ 组成,其中 TCP 占优势,低扫描速度下陶瓷相 TCP 减少,非陶瓷相 CaO 和 CaTiO₃ 占优势,说明扫描速度仅对涂层物相的含量有影响,而对物相的种类无影响,其反应过程与 3.1 节中反应类似。

高扫描速度条件下,生成物质以 TCP 为主, CaO 和 CaTiO₃ 含量较低;中扫描速度条件下,生成物质以 CaO 和 CaTiO₃ 为主(CaO 占优势), TCP 含量较低;低扫描速度条件下,生成物质以 CaTiO₃ 和 CaO 为主(CaTiO₃ 占优势), TCP 含量近消失。

3.3 功率与扫描速度对涂层物相量变影响优势的对比

从 3.1 和 3.2 节中的分析可知,功率和扫描速度对涂层物相的含量均有影响,但两者对涂层物相(CaTiO₃, CaO 和 TCP)含量的影响相反,第 1 组(高功率+高扫描速度)和第 9 组(低功率+低扫描速度)分别代表着功率和扫描速度对成形涂层物相含量的最高和最低影响程度,因此,可以通过对第 1 组和第 9 组成形涂层 XRD 物相对比分析得到涂层物相(CaTiO₃, CaO 和 TCP)含量变化的方向与功率和扫描速度对成形涂层物相含量影响方向是否一致,从而判断功率和扫描速度对涂层物相量变影响孰占优势。

从第 1 组(高功率+高扫描速度)和第 9 组(低功率+低扫描速度)成形涂层 XRD 对比图中可以看出(图 2),其共同存在的 TCP 衍射峰强度差别十分明显,第 9 组的 TCP 衍射峰强度远远高于第 1

组,这说明第 1 组和第 9 组成形涂层 XRD 物相对比分析得到的涂层物相量变方向与功率对成形涂层物相量变影响方向一致,因此,功率对涂层物相量变的影响优于扫描速度。

4 结 论

1) 制备过程中,激光功率对涂层物相的种类和含量均有影响,扫描速度仅对涂层物相含量有影响,并且功率对涂层物相含量的影响优于扫描速度。

2) 在 800 W+500 mm/min 的工艺参数下制备的涂层中 TCP 等生物活性物质较多,因此该工艺较适合生物陶瓷物相生成。

参 考 文 献

- Zhang Ran, Cao Xianying. Summarizes the investigation of HAP potter biomaterial[J]. *Orthopedic Biomaterials Materials and Clinical Study*, 2005, **22**: 43~47
张 然,曹献英. 羟基磷灰石生物陶瓷材料的研究概况[J]. *生物骨科材料与临床研究*, 2005, **22**: 43~47
- Zhu Wu, Zhu Dongbo, Zhou Kechao *et al.*. Hydroxyapatite bone replacement composites: current status and future directions [J]. *Materials Review*, 2005, **19**(11): 344~366
朱 武,朱东波,周科朝 等. 羟基磷灰石复合骨替代材料的研究现状与发展趋势[J]. *材料导报*, 2005, **19**(11): 344~366
- D. G. Wang, C. Z. Chen, J. Ma *et al.*. In situ synthesis of hydroxyapatite coating by laser cladding [J]. *Biointerfaces*, 2008, **66**: 155~162
- Guy Antou, Ghislain Montavonbt, Francoise Hlawka *et al.*. Modification of thermal barrier coating architecture by in situ laser remelting [J]. *European Ceramic Society*, 2006, **26**: 3583~3597
- Wang Yong. Synthesizing and cladding re-bioceramic composite coating on titanium alloy with laser beam [D]. Chongqing: Chongqing University, 2002, 50~77
王 勇. 钛合金表面激光合成与熔覆稀土生物陶瓷复合涂层的研究[D]. 重庆:重庆大学, 2002, 50~77
- Liu Qibin. Gradient bioceramic composite coating fabricated by wide-band laser cladding and its biocompatibility [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005, 69~71
刘其斌. 宽带激光熔覆梯度生物陶瓷复合涂层及其生物相容性[D]. 大连:大连理工大学, 2005, 69~71
- Fan Ding, Li Xiukun, Zheng Min *et al.*. Effect of CeO₂ on microstructure of laser clad bioceramic coating [J]. *Lanzhou University of Technology*, 2007, **33**(6): 14~19
樊 丁,李秀坤,郑 敏 等. CeO₂ 对激光熔覆生物陶瓷涂层组织形貌的影响[J]. *兰州理工大学学报*, 2007, **33**(6): 14~19
- X. Lin, T. M. Yue, H. O. Yang *et al.*. Microstructure and phase evolution in laser rapid forming of a functionally graded Ti-Rene88DT alloy[J]. *Acta Materialia*, 2006, **54**: 1901~1915
- Gao Bo, Yan Xiaodong, Wang Zhongyi *et al.*. Influence of technologic parameter matching on laser solid forming properties of Ti-Zr alloy for oral prosthesis [J]. *Fourth Mil. Med. University*, 2005, **26**(21): 1927~1929
高 勃,严晓东,王忠义 等. 工艺参数的匹配对牙科 Ti-Zr 合金激光立体成形性的影响[J]. *第四军医大学学报*, 2005, **26**(21): 1927~1929
- Yu Jun, Chen Jing, Tan Hua *et al.*. Effect of process parameters in the laser rapid forming on deposition layer [J]. *Chinese J.*

- Lasers*, 2007, **34**(7): 1014~1018
- 于君, 陈静, 谭华等. 激光快速成形工艺参数对沉积层的影响[J]. *中国激光*, 2007, **34**(7): 1014~1018
- 11 Chen Chuanzhong, Wang Diangang, Xu Ping *et al.*. Microstructure of laser cladding hydroxyapatite bioceramic gradient coatings [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(8): 1021~1024
- 陈传忠, 王殿刚, 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
- 12 S. W. K. Kweh, K. A. Khor, P. Cheang *et al.* An in vitro investigation of plasma sprayed hydroxyapatite (HA) coatings produced with flame-spheroidized feedstock [J]. *Biomaterials*, 2002, **23**: 775~785
- 13 Z. L. Dong, K. A. Khor, C. H. Quek *et al.* TEM and STEM analysis on heat-treated and in vitro plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings [J]. *Biomaterials*, 2003, **24**: 97~105
- 14 Deng Chi, Wang Yong, Zhang Yaping *et al.*. In situ laser coating of calcium phosphate on TC4 surface for enhancing bioactivity [J]. *Iron and Steel Research, International*, 2007, **14**(3): 73~78
- 15 Diangang Wang, Chuazhong Chen, Jie Ma *et al.*. Microstructure of yttrium calcium phosphate bioceramic coatings synthesized by laser cladding [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**: 4016~4020
- 16 Mario Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering* [M]. Wilmington, Germany: Wiley-VCH, 2006. 50~55
- 17 Lü Yupeng. Hydroxyapatite coating plasma sprayed on pure titanium [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2001, 32~50
- 吕宇鹏. 纯钛表面等离子喷涂羟基磷灰石的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2001, 32~50
- 18 Chen Jing, Tan Hua, Yang Haiou *et al.*. Evolution of molten pool shape in the process of laser rapid forming [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(3): 442~446
- 陈静, 谭华, 杨海鸥等. 激光快速成形过程中熔池形态的演化[J]. *中国激光*, 2007, **34**(3): 442~446