

Nd₂O₃ 含量对宽带激光熔覆生物活性稀土 梯度涂层性能的影响

汪 震¹ 刘其斌^{1,2} 肖 明¹ 杨邦成³

¹贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550003

²贵州省材料结构与强度重点实验室, 贵州 贵阳 550003; ³四川大学生物材料工程研究中心, 四川 成都 610064

摘要 为了减少激光熔覆过程中基材与生物陶瓷涂层之间的热应力, 提高涂层与基材的结合强度, 设计了一种稀土活性生物梯度陶瓷涂层, 采用宽带激光熔覆技术, 在 TC₄ 合金上制备了含 HA+β-TCP 稀土活性梯度生物陶瓷复合涂层。利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、模拟体液(SBF)以及电化学分析仪等手段对涂层组织结构、生物活性及耐腐蚀性进行了研究。结果表明, 生物活性稀土梯度涂层分为基材、合金化层以及生物陶瓷层 3 个层次, 且各梯度层之间均为良好的化学冶金结合; 稀土氧化物 Nd₂O₃ 在宽带激光熔覆生物陶瓷的过程中具有催化合成 HA+β-TCP 的作用, 且当 Nd₂O₃ 质量分数为 0.6% 时, 催化合成 HA+β-TCP 的量最多; 当 Nd₂O₃ 质量分数为 0.4%~0.6% 时, 涂层的耐腐蚀性最好且涂层表面沉积的磷灰石相的量最多, 具有最佳的生物活性。

关键词 激光加工; 宽带激光熔覆; 稀土氧化物 Nd₂O₃; 梯度涂层; 生物活性; 耐腐蚀性

中图分类号 TG174; TG156.99; TB39; TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201138.0506003

Effect of Different Nd₂O₃ Contents on Performances of Rare Earth Active Bioceramic Gradient Coating Produced by Wide-Band Laser Cladding

Wang Zhen¹ Liu Qibin^{1,2} Xiao Ming¹ Yang Bangcheng³

¹ College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550003, China

² Guizhou Key Laboratory for Microstructure and Strength of Materials, Guiyang, Guizhou 550003, China

³ Engineering Research Center in Biomaterials, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064, China

Abstract To decrease the thermal stress and raise the bonding strength between substrate and bioceramic coating during laser cladding, a rare earth active bioceramic gradient coating is designed. The rare earth active gradient bioceramic coating with HA and β-TCP on TC₄ alloy is prepared by using wide-band laser cladding technique. The microstructure, bioactivity and corrosion resistance of bioceramic coating are analyzed by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), simulated body fluid (SBF), and electrochemical analyzer. The experimental results show that the bioactive rare earth gradient coating which has excellent chemical metallurgy bonding at the interface consists of substrate, alloying layer and bioceramic coating. Nd₂O₃ plays an important role in synthesizing HA and β-TCP during wide-band laser cladding. When the mass fraction of Nd₂O₃ is up to 0.6%, the amount of HA+β-TCP catalyzed during wide-band laser cladding becomes the largest. When the mass fraction of Nd₂O₃ is 0.4%~0.6%, the corrosion resistance of bioceramic coating is the best one, and the amount of HA deposited on coating becomes the biggest, showing the best bioactivity.

Key words laser processing; wide-band laser cladding; rare earth oxide Nd₂O₃; gradient coating; bioactivity; corrosion resistance

收稿日期: 2010-12-31; 收到修改稿日期: 2011-03-13

基金项目: 国家自然科学基金(50961003)、贵州大学研究生创新基金(省研理工 2010001)和贵州省科技创新人才团队建设项目[科合人才团队(2010)4004]资助课题。

作者简介: 汪 震(1981—), 男, 硕士研究生, 主要从事生物医学材料方面的研究。E-mail: wz19811109@163.com

导师简介: 刘其斌(1965—), 男, 博士, 教授, 主要从事激光材料加工的教学和科研工作。E-mail: qbliu2@263.net(通信联系人)

1 引 言

羟基磷灰石(HA),即 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 是人体和动物骨骼的主要无机成分,它含有人体组织必需的元素钙和磷,具有优异的生物相容性和生物活性,是一种重要的生物活性陶瓷材料。但 HA 陶瓷脆性大、强度低,限制了在人体荷重部位的使用。将 HA 涂敷在力学性能优良的生物金属材料(如钛或钛合金)上,即可综合两种材料的优点,因此,金属基 HA 涂层材料近年来成为生物材料的研究热点之一^[1]。目前,在金属表面制备生物活性陶瓷涂层方面,主要有等离子体喷涂^[2]、溶胶-凝胶法^[3]、电沉积^[4]、激光熔覆^[5,6]等方法。等离子体喷涂是目前比较成熟的一种方法,但仍面临一些有待解决的问题,如涂层的结晶度较低、弹性模量大、结合强度低等。临床应用发现,等离子体喷涂的 HA 涂层材料植入体内一段时间后,会从基体表面剥落。而激光熔覆技术具有加热速度快、熔覆层与基材之间结合牢固等优点,已成为制备各种功能涂层材料的有效手段之一,在生物活性陶瓷涂层的制备方面有着广阔的应用前景。刘其斌等^[7~11]研究了 Y_2O_3 、 CeO_2 以及 La_2O_3 含量对激光熔覆生物活性梯度涂层组织与性能的影响,但尚未涉及 Nd_2O_3 含量对梯度涂层组织和性能的影响。本文采用宽带激光熔覆技术,在钛合金表面制备了含稀土氧化物 Nd_2O_3 的生物活性稀土梯度涂层,重点研究了梯度涂层的生物活性和耐腐蚀性。

2 实验材料与方法

2.1 实验材料

基体材料选用医用钛合金 Ti-6Al-4V(TC_4),其化学成(质量分数)为 Al 5.5%~6.8%;V 3.5%~4.5%;余量为 Ti。熔覆材料分别为分析纯 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCO_3 、 Nd_2O_3 粉末以及直径 45~50 μm 的 Ti 粉。

2.2 实验方法

宽带激光熔覆实验采用 TJ-HL-5000 型 5 kW 横流 CO_2 激光器及 TJ-LAMP 五坐标三轴联动加工机床。激光器输出的激光束经积分镜展宽并聚焦到试样表面,呈矩形光斑。HA 的 $n(\text{Ca}):n(\text{P})=1.67$ (n 表示原子量比),即合成 HA 的 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3 的质量分数组成应为 72% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 28% CaCO_3 。考虑到高能激光熔覆过程

中钙和磷存在烧损,特别是磷的烧损尤为严重,故用 $n(\text{Ca}):n(\text{P})=1.5$ 进行实验。梯度涂层的成分设计见表 1,其中 M 表示混合体 78% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}+22\%\text{CaCO}_3$ (质量分数),T 代表 Ti 粉。考虑到稀土元素有诱导形成 HA 的作用^[12,13],在混合体 M 中分别加入质量分数为 0.2%,0.4%,0.6%,0.8% 的稀土氧化物 Nd_2O_3 进行实验。

表 1 生物陶瓷梯度涂层成分设计(质量分数,%)

Table 1 Compositional design of bioceramic gradient coating (mass fraction, %)

| Layer | First gradient coating | Second gradient coating | Third gradient coating |
|-------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| M | 30 | 70 | 100 |
| T | 70 | 30 | 0 |

将基材用 03# 金相砂纸打磨,用丙酮、乙醇洗净,采用预置涂层法将梯度涂层粉末涂敷在钛合金上。涂敷厚度为 0.5 mm 左右。宽带激光熔覆工艺是先熔覆第一梯度层,清理表面后,再熔覆第二梯度层,再清理表面,最后再熔覆第三梯度层,从而在钛合金上形成稀土活性梯度生物陶瓷涂层。优选的宽带激光熔覆工艺参数为输出功率 $P=2.1$ kW,扫描速度 $V=180$ mm/min,光斑尺寸 $D=12$ mm \times 2 mm。

利用 OLYMPUS PMG-3 型 OM 金相显微镜观察涂层的结合界面。用 DEMAX-200L 型 X 射线衍射(XRD)全自动测试仪进行涂层物相分析。通过体外模拟体液(SBF)浸泡实验检测生物陶瓷涂层的生物活性。实验采用的 SBF 配制与 Kokubo 等^[14]研制的 SBF 相同。将涂层试样(10 mm \times 10 mm \times 2 mm)放入 SX3-8-16 厢式电阻炉中在 500 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h,随炉冷却,隔天取出。取出的涂层试样依次用丙酮、无水乙醇、去离子水冲洗,然后放入烘干箱中烘干备用。将烘干的试样放入装有 SBF 溶液的 50 mL 锥形瓶中浸泡,用橡胶塞封好,然后放入 SPX-250 型 36.7 $^{\circ}\text{C}$ 恒温生化培养箱保存;SBF 溶液每隔 2 天更换一次,浸泡 7 天后将试样从 SBF 溶液中取出,用去离子水轻柔清洗后干燥。用 JSM-6360LV 型扫描电镜(SEM)(带 Super Dry II 能谱分析仪)观察涂层浸渍 7 天后表面形貌的变化,并进行微区成分分析。用 MEC-12B 型多功能微机电化学分析仪动电位扫描观测涂层的阳极极化曲线,采用三电极系统,工作电极为梯度涂层,辅助电极为 Pt 电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),电解液为 SBF^[15]。初始电位为 -2 V,最终电位为

+2.0 V,扫描速度为 5 mV/s。

3 实验结果与分析

3.1 生物活性稀土梯度涂层显微组织特征

图 1 为梯度涂层的横截面整体形貌,由图可见,整个涂层分为 3 个层次,即基材、合金化层和生物陶瓷层。各层之间结合良好,无夹渣、气孔、裂纹等缺陷,这表明基材与涂层之间实现了良好的化学冶金结合;基材与生物陶瓷层之间存在致密的合金化层,在生物陶瓷涂层植入生物体后可以阻止基材中的金属离子渗入生物体。

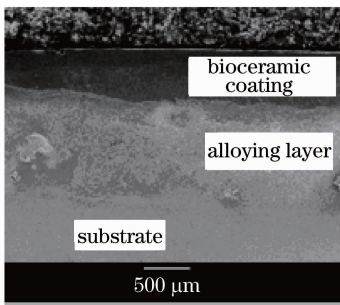


图 1 梯度涂层整体形貌

Fig. 1 Morphology of the gradient coating

图 2 为基材与合金化层结合界面的显微组织结构,在靠近基材一侧,由于热影响区的影响,Ti 合金发生了马氏体相变,即由 β 相向 α' 相转变,形成针状的 α' 相;靠近合金化层一侧是细密的白色共晶组织,它分布在合金化层中的基底组织上。图 3 为合金化层与陶瓷层结合界面的显微组织结构,合金化

层与陶瓷层的组织呈犬牙交错的组织结构,这种结构可以保证结合界面具有足够的强度。

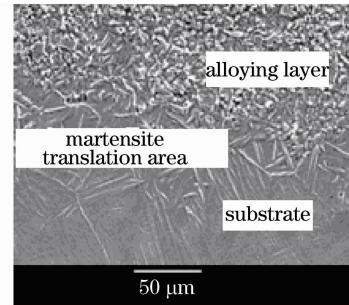


图 2 基材与合金化层的结合界面

Fig. 2 Bonding interface between substrate and alloying layer

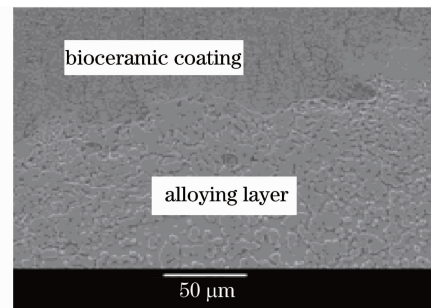


图 3 合金层与陶瓷层结合界面

Fig. 3 Bonding interface between alloying layer and bioceramic coating

3.2 稀土活性生物梯度陶瓷涂层的相组成

图 4 为不同含量稀土氧化物 Nd_2O_3 生物陶瓷涂层的 XRD 分析结果。由图可见,生物陶瓷涂层中主

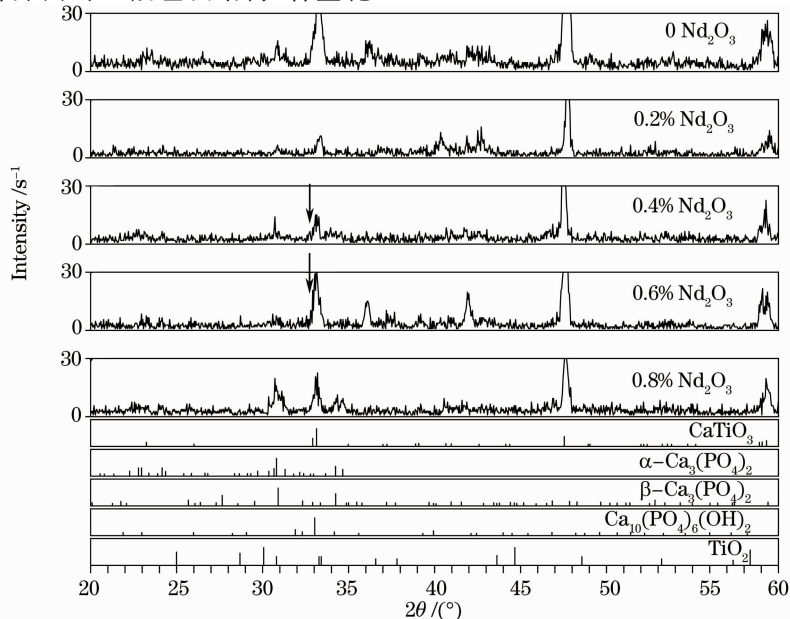


图 4 不同含量 Nd_2O_3 生物陶瓷涂层表面的 X 射线衍射图

Fig. 4 XRD pattern of bioceramic coating with different contents of Nd_2O_3

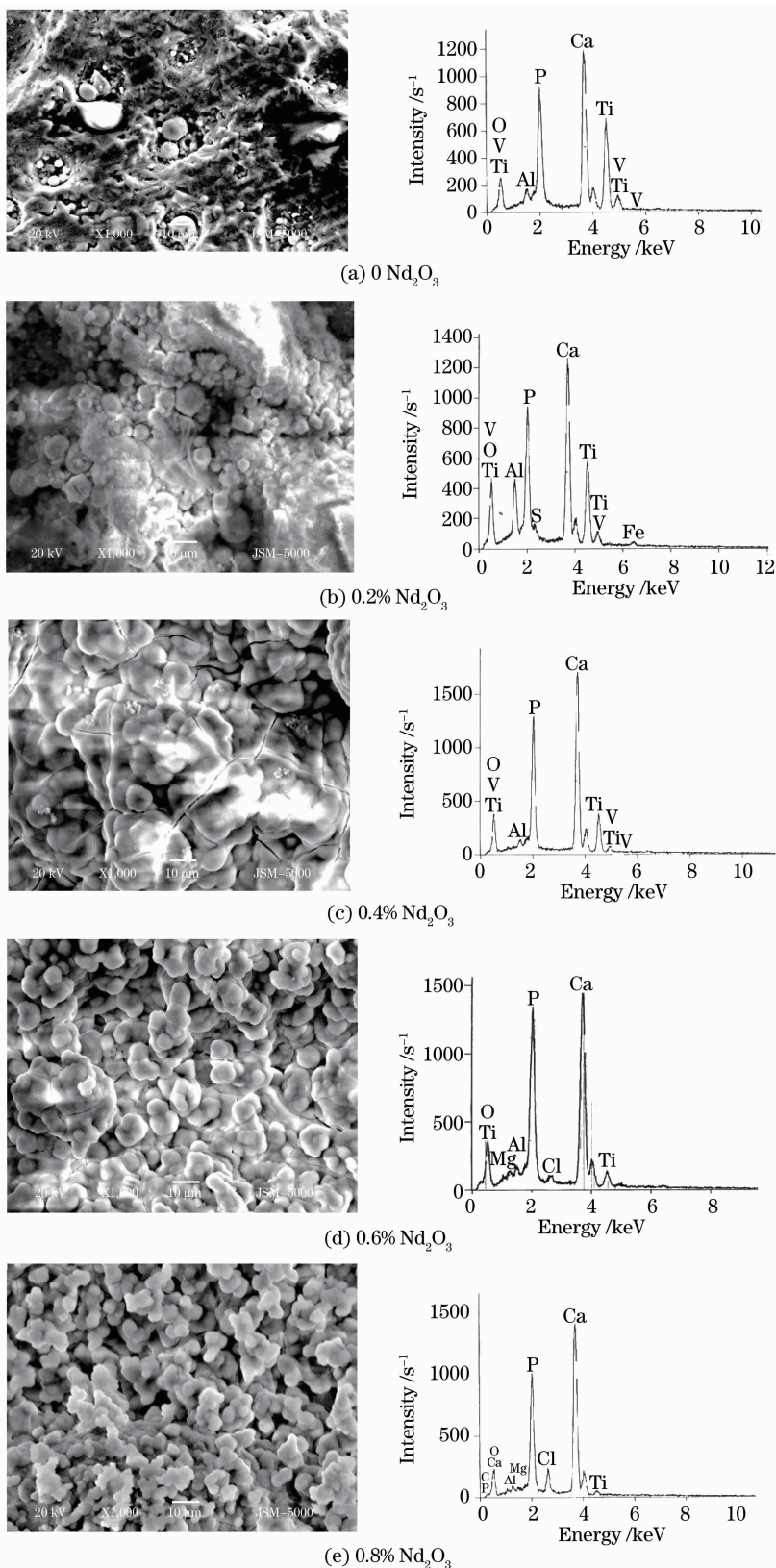


图 5 不同含量 Nd_2O_3 涂层在 SBF 中浸泡 7 天的 SEM 形貌及 EDS 图谱

Fig. 5 SEM morphologies and EDS patterns of coatings with different contents of Nd_2O_3 in SBF for 7 days

要有 CaTiO_3 、HA、 β -TCP、 α -TCP 及 TiO_2 相。当未添加 Nd_2O_3 时,生物陶瓷涂层中几乎没有 HA+ β -TCP

相生成;当 Nd_2O_3 质量分数为 0.2% 时,表征 HA 和 β -TCP 的特征峰隐约有所凸起,这说明生物陶瓷涂层

中诱导合成 $\text{HA}+\beta\text{-TCP}$ 相的数量较少;当 Nd_2O_3 质量分数为 0.4% 时,表征 HA 和 $\beta\text{-TCP}$ 的特征衍射峰凸起较为明显,其主要衍射峰出现在 2θ 为 33° 附近(如图中箭头所示)的(112)、(300)晶面,但不是凸起最高的峰,说明生物陶瓷涂层中催化合成 $\text{HA}+\beta\text{-TCP}$ 相的量有所增加;当 Nd_2O_3 质量分数为 0.6% 时,表征 HA 和 $\beta\text{-TCP}$ 的特征峰为凸起最高峰(如图中箭头所示),这表明稀土活性生物梯度陶瓷涂层中催化合成 $\text{HA}+\beta\text{-TCP}$ 活性相的量达到最大;而当 Nd_2O_3 质量分数为 0.8% 时,表征 HA 和 $\beta\text{-TCP}$ 的衍射峰有所降低,说明诱导合成 $\text{HA}+\beta\text{-TCP}$ 相的量反而减少。可以看出,稀土氧化物 Nd_2O_3 具有诱导合成 $\text{HA}+\beta\text{-TCP}$ 的作用,当 Nd_2O_3 质量分数为 0.4%~0.6% 时,生物陶瓷涂层中催化合成 $\text{HA}+\beta\text{-TCP}$ 相的量最佳,且 Nd_2O_3 质量分数为 0.6% 时诱导合成 $\text{HA}+\beta\text{-TCP}$ 相的量最多。

3.3 稀土活性生物梯度陶瓷涂层的生物活性

图 5 为不同 Nd_2O_3 含量的生物陶瓷涂层在 SBF 中浸泡 7 天的 SEM 形貌及能量扩散光谱仪(EDS)图谱。由图 5(a) 可见,未加稀土氧化物 Nd_2O_3 时,涂层表面存在较多的黑色和灰色区域,试样表面白色球形颗粒相比较少,由能谱分析可以看出,Ca、P 含量较少,Ti 含量较多;由图 5(b) 可知,当 Nd_2O_3 的质量分数为 0.2% 时,涂层表面沉积的白色球形和灰色方形颗粒有所增加,已经开始团聚,但涂层表面还存在一些黑色孔洞,能谱分析表明,涂层表面 Ca、P 含量较未添加 Nd_2O_3 的涂层略有增加,但 Ti 含量减少;从图 5(c)、(d) 可以看出,当 Nd_2O_3 的质量分数达到 0.4%~0.6% 时,涂层表面沉积的白色球形颗粒已经完全覆盖了涂层,且白色球形颗粒相有继续长大的趋势,生物陶瓷涂层表面 Ca、P 含量达到最大值,Ti 含量快速降低至几乎为零,可以断定涂层表面所沉积的磷灰石层是一种富含 Ca 和 P 的物质,表明稀土活性陶瓷梯度涂层与 SBF 溶液之间发生了化学反应,导致磷灰石在涂层表面的沉积;当 Nd_2O_3 质量分数增加到 0.8% 时,涂层表面沉积的白色球形和灰色方形颗粒相较细小且数量有所减少,涂层表面 Ca、P 含量较 0.4% 和 0.6% 质量分数的 Nd_2O_3 生物陶瓷涂层有所降低。

由分析结果可知,稀土氧化物 Nd_2O_3 的质量分数为 0.4%~0.6% 时,涂层表面沉积的类骨磷灰石最多,具有最佳的生物活性。结合涂层表面 XRD 分析结果可知,稀土活性陶瓷梯度涂层的生物活性与不同 Nd_2O_3 含量催化合成 $\text{HA}+\beta\text{-TCP}$ 活性相

的量密切相关。

3.4 稀土活性生物梯度陶瓷涂层的耐蚀性

图 6 为不同含量 Nd_2O_3 稀土活性生物陶瓷梯度涂层在 SBF 中的阳极极化曲线图。由图可见,稀土活性涂层阳极极化曲线只出现明显的活化、钝化区,没有出现过钝化区,说明此实验条件下所加最终电位(2 V)未达到钝化膜的破裂电位(E_b),钝化膜保持完好,这表明稀土活性陶瓷梯度涂层具有较好的耐腐蚀性,符合医用材料作为植入物所要求的耐腐蚀性。

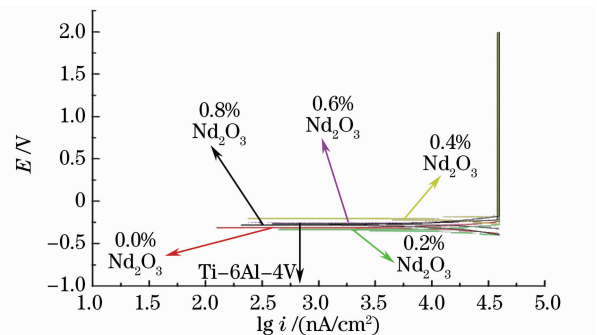


图 6 生物陶瓷涂层在 SBF 中的阳极极化曲线图

Fig. 6 Anodic polarization curves of bioceramic coating in SBF

由图 6 还可看出,质量分数为 0.4% 和 0.6% 的 Nd_2O_3 涂层钝化状态的阳极维钝电流密度较质量分数为 0.0%、0.2% 和 0.8% 的 Nd_2O_3 涂层小,而和 Ti-6Al-4V 合金基本一致,说明加入质量分数为 0.4%、0.6% 的 Nd_2O_3 稀土氧化物复合涂层钝化状态的稳定性较好,具有优异的耐腐蚀性;且质量分数为 0.4% 和 0.6% 的 Nd_2O_3 涂层开始被腐蚀的电位明显略高于 Ti-6Al-4V 合金,表明质量分数为 0.4% 和 0.6% 的 Nd_2O_3 涂层在 SBF 中腐蚀倾向性较小,不容易遭受腐蚀破坏。结合涂层表面 XRD 分析结果,得知当 Nd_2O_3 质量分数为 0.4%~0.6% 时,涂层中生成了更多的 HA 相,这将提高涂层在 SBF 中的稳定性,为进一步提高涂层的耐腐蚀性提供了保障。

4 结 论

设计制备的稀土活性生物梯度陶瓷涂层分为基材、合金化层以及生物陶瓷层 3 个层次,各层之间结合良好。 Nd_2O_3 在宽带激光熔覆过程中具有诱导合成 $\text{HA}+\beta\text{-TCP}$ 的作用,当 Nd_2O_3 质量分数为 0.4%~0.6% 时,催化合成 $\text{HA}+\beta\text{-TCP}$ 的量达到最佳,且当 Nd_2O_3 质量分数为 0.6% 时诱导合成

HA+ β -TCP 相的量最多。梯度涂层的生物活性与不同 Nd₂O₃ 含量催化合成 HA+ β -TCP 活性相的数量密切相关。当 Nd₂O₃ 的质量分数为 0.4%~0.6%时,陶瓷梯度涂层表面沉积类骨磷灰石数量最多,具有最佳的生物活性。稀土活性生物梯度陶瓷涂层的耐腐蚀性能较好,且涂层的耐腐蚀性与不同 Nd₂O₃ 含量催化合成 HA 活性相的量有关。当 Nd₂O₃ 的质量分数为 0.4%~0.6%时,涂层维钝电流密度较小,具有最小的腐蚀倾向,耐腐蚀性最好。

参 考 文 献

- 1 Yu Yaoting, Zhang Xingdong. Biomaterials [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000
俞耀庭, 张兴栋. 生物医用材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000
- 2 Y. C. Yang, E. Chang. The bonding of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings to titanium; effect of processing [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **444**(1-2): 260~275
- 3 A. Stoch, W. Jastrzebski. Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium and its alloy Ti6Al4V [J]. *Molecular Structure*, 2005, **744-747**: 633~640
- 4 Miguel Manso, Carmen Jimenez. Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions [J]. *Biomaterials*, 2000, **21**(17): 1755~1761
- 5 Wang Yong, Gao Jiacheng, Zhang Yaping. Study on graded bioceramic coating cladded by laser beam [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(4): 487~490
王 勇, 高家诚, 张亚平. 激光熔覆梯度生物陶瓷涂层的研究 [J]. 中国激光, 2004, **31**(4): 487~490
- 6 Liu Qibin. Laser Processing Technology and Its Applications [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007
刘其斌. 激光加工技术及其应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007
- 7 Liu Qibin, Zheng Min, Zhu Weidong *et al.*. Microstructure and properties on gradient bioceramics composite coating produced by wide-band laser [J]. *Applied Laser*, 2004, **24**(6): 350~354
刘其斌, 郑 敏, 朱维东 等. 宽带激光熔覆梯度生物活性陶瓷复合涂层组织与性能 [J]. 应用激光, 2004, **24**(6): 350~354
- 8 Liu Qibin, Bai Lifeng. Microstructure and properties of ultra-high strength steel 30CrMnSiNi2A by laser welding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2182~2186
刘其斌, 白丽锋. 超高强度 30CrMnSiNi2A 钢的激光焊接组织及性能 [J]. 中国激光, 2009, **36**(8): 2182~2186
- 9 Liu Qibin, Qu Wei. Effect of doping on microstructure and properties of BaTiO₃ ceramics sintered by wide-band laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(9): 2409~2412
刘其斌, 曲 微. 掺杂对宽带激光烧结 BaTiO₃ 陶瓷组织与性能的影响 [J]. 中国激光, 2009, **36**(9): 2409~2412
- 10 Pang Chi, Liu Zhiyong, Liu Qibin. YAG transparent ceramics sintering by wide-band laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(1): 0106001
庞 驰, 刘智勇, 刘其斌. 宽带激光烧结制备 YAG 透明陶瓷 [J]. 中国激光, 2011, **38**(1): 0106001
- 11 Liu Qibin, Zheng Ming, Zhu Weidong *et al.*. Gradient bioceramics composite coating produced by wide-band laser cladding on surface of Ti alloy [J]. *Function Material*, 2005, **36**(1): 50~53
刘其斌, 郑 敏, 朱维东 等. 钛合金表面宽带激光熔覆梯度生物陶瓷复合涂层 [J]. 功能材料, 2005, **36**(1): 50~53
- 12 Gao Jiacheng, Wang Yong. Effect of Y₂O₃ on in situ synthesis of HA [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, **13**(3): 675~679
高家诚, 王 勇. 原位合成 HA 过程中 Y₂O₃ 的作用机理 [J]. 中国有色金属学报, 2003, **13**(3): 675~679
- 13 Q. B. Liu, J. L. Zou, M. Zheng. Effect of Y₂O₃ content on microstructure of gradient bioceramic composite coating produced by wide-band laser cladding [J]. *J. Rare Earth.*, 2005, **23**(4): 446~450
- 14 Tadashi Kokubo, Hiroaki Takadama. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity [J]. *Biomaterials*, 2006, **27**(15): 2907~2915
- 15 F. H. Lin, Y. S. Hsu, S. H. Lin *et al.*. The effect of Ca/P concentration and temperature of simulated body fluid on the growth of hydroxyapatite coating on alkali-treated 316 L stainless steel [J]. *Biomaterials*, 2002, **23**(19): 4029~4038