

激光熔覆生物陶瓷涂层物相分析

鲍雨梅^{1,2} 高海明^{1,2} 许景顺^{1,2} 马龙^{1,2} 徐哲玉^{1,2}

(¹浙江工业大学特种装备制造与先进加工技术教育部/浙江省重点实验室, 浙江 杭州 310014)
(²浙江工业大学机械工程学院, 浙江 杭州 310014)

摘要 用激光熔覆技术在预涂敷于钛合金(TC4)表面的 CaCO_3 和 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以及 Ti 粉经两次激光熔覆及适当热处理制备了生物陶瓷涂层。通过 X 射线衍射(XRD)分析可得:过渡层涂层成分主要为 CaTiO_3 , 未热处理的陶瓷层成分主要为磷酸四钙(TTCP), 热处理陶瓷层涂层主要物相为羟基磷灰石(HA)。研究工艺参数、热处理以及混合粉末配比对涂层物相组成的影响研究可知:工艺参数激光功率对涂层物相的影响大于扫描速度;800 °C 热处理 4 h 并随炉冷却可以有效提高涂层 HA 含量;Ca/P2.00 配比的混合粉末所制备的涂层 HA 含量最高。

关键词 激光熔覆;羟基磷灰石;热处理;物相

中图分类号 TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.1003005

Phase Analysis of Bioceramic Coatings by Laser Cladding

Bao Yumei^{1,2} Gao Haiming^{1,2} Xu Jingshun^{1,2} Ma Long^{1,2} Xu Zheyu^{1,2}

(¹Key Laboratory of Special Purpose Equipment and Advanced Manufacturing Technology of Ministry of Education / Zhejiang Province, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China)
(²College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China)

Abstract Bioceramic coatings on titanium alloy (TC4) is fabricated with the powders of CaCO_3 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and Ti by laser cladding and heat treatment. Phase analysis by X-ray diffraction (XRD) indicates that the main compose of transitional coating is CaTiO_3 , and the ceramic coating without heat treatment is tetracalcium phosphate (TTCP), the ceramic coating after heat treatment is hydroxyapatite (HA). It can be conclude that laser power has a greater impact on the composition of coating than scanning speed. The heat treatment process at temperature 800 °C for 4 hours and furnace cooling can promote the regeneration of HA and effectively increase the content of HA in ceramic layer. The HA content of coating fabricated with Ca/P2.00 powders is higher than those of others.

Key words laser optics; laser cladding; hydroxyapatite; heat treatment; phase analysis

OCIS codes 160.1435;160.3900;160.3380

1 引言

金属基羟基磷灰石(HA)生物陶瓷涂层因其结合了基体良好的综合力学性能和涂层材料优异的生物相容性及生物活性而得到广泛的关注,甚至成为外科手术中人体硬组织替换的优选材料^[1-2]。激光熔覆制备生物陶瓷涂层具有能够实现良好的冶金结合、稀释率低、输入基体的能量和基体的热变形小、

较高的加热和冷却速度等优点^[3]。然而,由于羟基磷灰石高温易分解的特性以及其与基体金属材料在物理性能方面的差异,激光熔覆所制备的 HA 陶瓷涂层物相组成复杂,常以磷酸四钙(TTCP)和磷酸三钙(TCP)等杂质相为主,严重影响涂层性能。

HA 由于分子结构和 Ca/P 比与正常骨的无机成分非常近似,具有优异的生物相容性,对人体安

收稿日期: 2014-03-31; 收到修改稿日期: 2014-05-06

基金项目: 国家自然科学基金(51105339)

作者简介: 高海明(1987—),男,硕士研究生,主要从事激光制备生物陶瓷涂层方面的研究。

E-mail: gaohaiming2014@163.com

导师简介: 鲍雨梅(1971—),女,博士,教授,主要从事生物陶瓷涂层断裂、磨损等失效形式方面的研究。

E-mail: baoyum@zjut.edu.cn

全、无毒。而一些非 HA 物相成分的存在会大大影响涂层的性能。因此研究制备高含量的 HA 涂层显得十分重要。

近年来,生物陶瓷涂层物相的研究成为了一个研究热点,关泰红等^[4]研究了激光的工艺参数对涂层物相的影响,并且得出激光功率对物相与含量有影响,而扫描速度仅影响含量的结论。吴健等^[5]研究了热处理对脉冲激光制备的涂层的物相的影响,结果表明:热处理可以提高 HA 的结晶度,但会使涂层的表面粗糙度增大。邓迟等^[6]研究了温度对激光熔覆生物陶瓷涂层物相的影响,结果发现在 1292 ℃ 下获得的生物陶瓷相最多,有利于原料对生物成分的合成。王东生等^[7]研究了算法来优化工艺参数,并用实验进行了验证,但这些研究主要集中于工艺参数对涂层物相的影响,没有考虑其他因素对涂层物相的影响,并且工艺参数、Ca/P 比、热处理对涂层性能的影响是共同的,需要结合在一起研究来确定最佳的工艺参数、Ca/P 比以及热处理温度。

本文利用 CaCO_3 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 Ti 粉作为原料在钛合金(TC4)表面以预置粉末方式激光熔覆原位合成 HA 生物陶瓷梯度涂层,部分涂层经适当热处理。以 X 射线衍射为技术手段分析涂层物相组成,探讨混合粉末合成 HA 的化学反应过程,研究激光工艺参数变化、热处理工艺及其变化和熔覆

原料配比不同对涂层成分的影响,从而调整涂层制备工艺,提高生物陶瓷涂层 HA 含量。

2 实验材料及方法

实验所选基体材料为钛合金 Ti-6Al-4V(TC4)板材,试样几何尺寸线切割为 50 mm×30 mm×5 mm,然后用砂纸打磨去除表面氧化层,再用丙酮清洗掉油污后备用。涂层熔覆材料选用分析纯 CaCO_3 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 Y_2O_3 粉末,以及 45~50 μm Ti 粉和粘结剂 5% (质量分数,下同) 聚乙烯醇(PVA)水溶液。稀土材料 Y_2O_3 (0.6%) 对于提高 HA 合成率、涂层形貌改善和降低涂层裂纹有显著作用。而粘结剂材料 PVA(熔点 240 ℃) 在激光作用初始阶段即已汽化,对涂层影响较小^[8]。

激光熔覆梯度生物陶瓷涂层过程如图 1 所示,先在钛合金基体表面预置过渡层粉末并以较高激光比能熔覆,再于过渡层表面预置陶瓷层粉末(不含 Ti 粉)并以较低激光比能进行熔覆,经两次激光处理后获得生物陶瓷梯度涂层。其中“M”表示由 CaCO_3 和 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 组成的混合粉末。过渡层中 Ti 粉的加入有利于改善涂层与基材的匹配性,降低熔覆粉末材料与基材线膨胀系数、熔点等热物理性参数差异引起的裂纹。

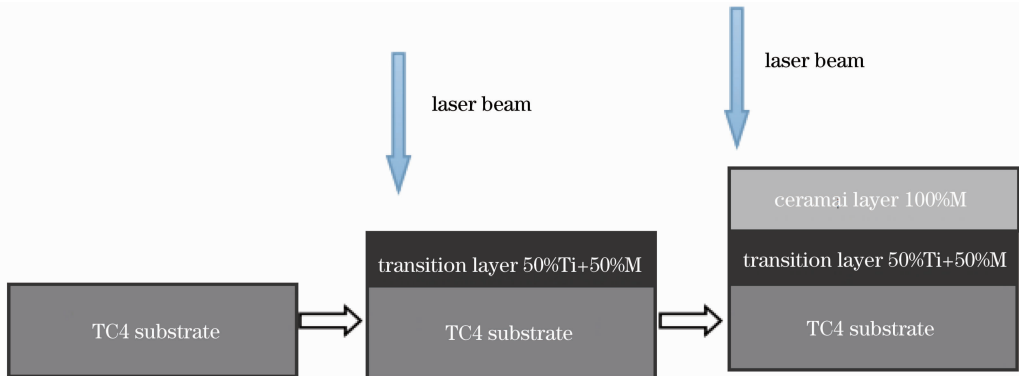


图 1 激光熔覆梯度生物陶瓷涂层示意图

Fig. 1 Schematic illustration of graded bioceramic coatings by laser cladding

激光熔覆实验选用 TJ-HL-10000 型 10 kW CO_2 激光器,输出激光束经积分镜展宽并聚焦到试样表面,离焦量 300 mm,矩形光斑尺寸为 12 mm×2 mm。基于文献和激光熔覆温度场模拟确定本次激光熔覆的工艺参数,厚度为 0.3 mm 过渡层工艺参数为:1700 W,160 mm/min;厚度为 0.3 mm 的陶瓷层工艺参数见表 1,部分试样经 800 ℃ 后期热处理 4 h 再

随炉冷却。

生物梯度陶瓷涂层物相分析采用机械加工方法截取激光熔覆作用后的过渡层和陶瓷层产物并研磨成粉末,再由荷兰 PANalytical(帕纳科)公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD)进行分析,X 射线源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线,电压 40 kV,电流 40 mA。

表 1 涂层陶瓷层激光熔覆工艺参数

Table 1 Processing parameters of laser cladding

Sample label	Ca/P	Laser power /W	Scanning speed /(mm/min)	Annealing process
P800	2.00	800	435	—
P1000	2.00	1000	435	—
P1200	2.00	1200	435	—
V400	2.00	1000	400	—
V450	2.00	1000	450	—
V500	2.00	1000	500	—
H000	2.00	1000	450	—
H600	2.00	1000	450	600 °C 4 h
H800	2.00	1000	450	800 °C 4 h
1.50	1.50	1000	435	—
1.67	1.67	1000	435	—
2.00	2.00	1000	435	—
M1.50	1.50	1000	435	800 °C 4 h

3 实验结果与分析

3.1 过渡层物相分析

钛合金 TC4 基体的熔点高达 1660℃, 为使其表层熔化与涂层实现冶金结合, 过渡层激光熔覆需要选用较高的激光比能以达到所需的熔池温度。激光熔覆作用后过渡层产物的 X 射线衍射图谱如图 2 所示, 其主要成分为 CaTiO₃, 另外含有少量 CaO 和 TCP。这是由于中间层含有一定量的纯 Ti 粉末, 在较高激光比能作用下, Ti 与空气中的 O₂ 结合形成 TiO₂, 并进一步与 CaHPO₄、CaCO₃ 和 CaO 通过下列反应生成 CaTiO₃。另外, P 元素在较高的熔池温度下严重烧蚀, 致使产物中只含有少量 TCP, 而几乎没有 HA 和 TTCP 物相。

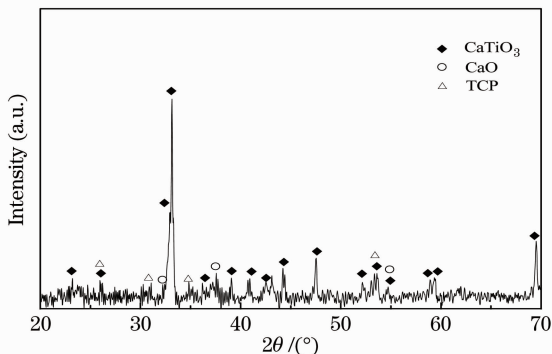
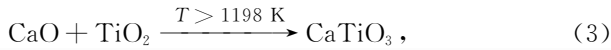
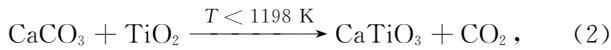
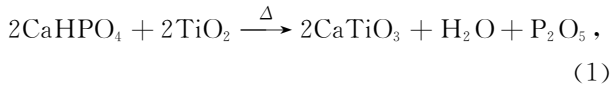


图 2 激光熔覆过渡层 X 射线衍射分析
Fig. 2 XRD pattern of transitional coating

3.2 陶瓷层物相分析

3.2.1 激光熔覆工艺参数对物相的影响

不同工艺参数条件下激光熔覆的陶瓷涂层 X 射线衍射分析如图 3 和图 4 所示, 其具体工艺参数及粉末配比情况见表 1, 所有涂层均未热处理。在扫描速度为 435 mm/min 时, 高功率密度激光 (P=1200 W) 作用下, 产物主要是 CaTiO₃, 这是因为 P 元素在高温下几乎完全烧蚀, Ca 元素与 Ti 反应生成 CaTiO₃; 而在较低功率下 (P=800 W, P=1000 W), 涂层主要物相均为 TTCP 及少量 HA, 说明在该激光功率密度下, 已经达到利用 CaCO₃ 和 CaHPO₄·2H₂O 混合粉末原位合成 HA 的温度条件。但是, 当激光功率为 800 W 时, 涂层未与基体产生良好的结合状态, 甚至从基体表面剥落。当激光功率为 1000 W 时, 陶瓷涂层已完全涂覆于基体表面, 且表面面貌较平滑。此外, 不同扫描速度时激光熔覆陶瓷层的物

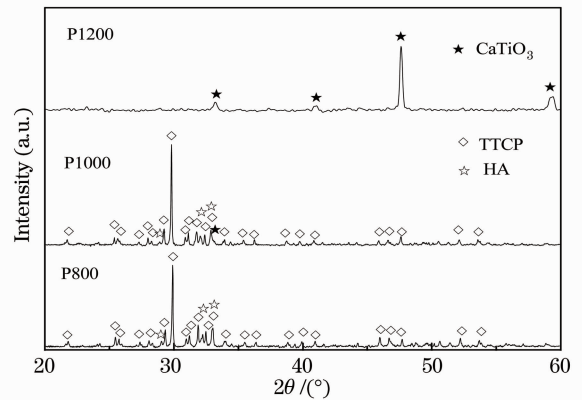


图 3 不同功率激光熔覆陶瓷层 X 射线衍射分析
Fig. 3 XRD pattern of ceramic coating with different laser powers

相分析显示,其组成成分均为 TTCP 及少量 HA 和 TCP。这主要是在该激光功率条件下,三个涂层的扫描速度均处于合理的范围内,表明在特定激光功率作用下合理范围内的扫描速度对涂层物相组成的影响较小。但超过其下限阈值后,随着扫描速度的减小,粉末所经历的激光作用时间增加,所吸收的能量亦增加,熔池存在时间也随之变长,从而增强陶瓷层与过渡层之间的物质交换。而提高激光扫描速度,由于作用时间的减少,预置粉末未能吸收足够的能量熔化基体甚至预置层底层粉末而无法使涂层与基体产生良好结合。

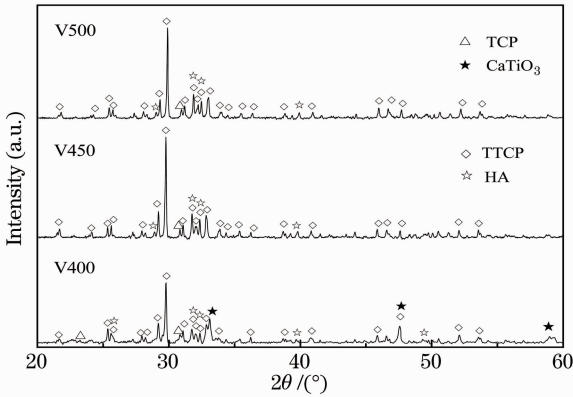


图 4 不同扫描速度激光熔覆陶瓷层 X 射线衍射分析
Fig. 4 XRD pattern of ceramic coating with different scanning speeds

3.2.2 热处理工艺对物相的影响

鉴于上述物相分析,陶瓷层预置粉末在多种工艺参数激光熔覆作用下,均未出现较高 HA 含量的陶瓷涂层。考虑 HA 与 TTCP 之间的联系,提出采用激光熔覆后适当热处理工艺以改善涂层 HA 含

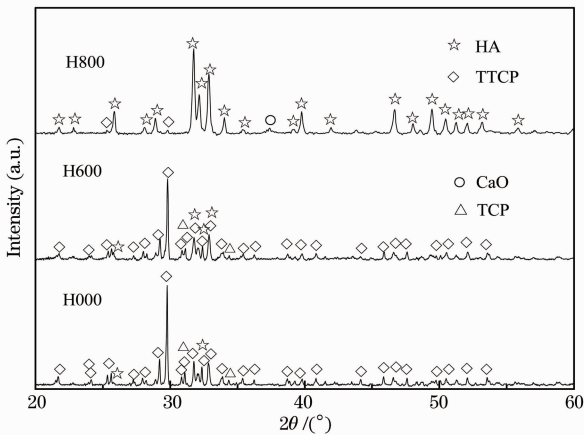
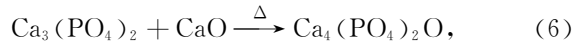
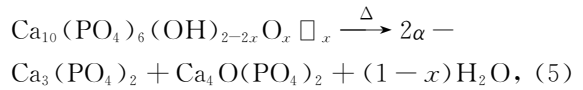
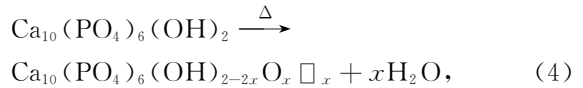


图 5 热处理前后激光熔覆陶瓷层 X 射线衍射分析
Fig. 5 XRD pattern of ceramic coating with different heat treatments

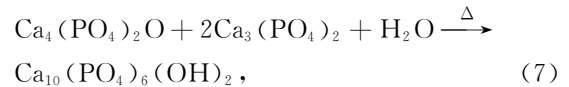
量。热处理前后激光熔覆陶瓷层 X 射线衍射分析对比如图 5 所示。

未热处理前涂层[图 5(H000)]主要成分为 TTCP 以及少量 HA 和 α -TCP。这是由于在激光的高能作用下,激光熔覆场的温度远高于 800 °C,随着温度的升高,除了 HA 结晶程度提高外,其将逐渐脱去羟基并转变成缺氧羟基磷灰石,但其结构保持不变,当温度进一步升高至分解温度 1280 °C,HA 开始分解,结构发生破坏并生成 TCP 和 TTCP,此外在高温环境下 TCP 与 CaO 反应生成 TTCP。HA 脱羟和分解以及 TTCP 合成过程如下^[9]:



研究表明,HA 的分解反应是可逆反应,当温度降低到 HA 的分解温度以下时,推动分解反应进行的能量不足,另一方面 TTCP 活性在高温下表现为不稳定性,需要向更稳定的磷酸钙盐转变,因此已分解的 HA 会在一定程度上得到恢复。然而,由于激光熔覆快冷特点,基体和陶瓷层温度急剧下降冷却至室温,大部分 TTCP 来不及进行类型转换而保持为磷酸四钙。

陶瓷层粉末激光熔覆后经 800 °C 热处理 4 h 并随炉冷却的产物 X 射线衍射图谱如图 5(H800)所示,其主要物相为 HA 并伴有少量 TTCP 和 CaO。根据(7)式,表明后期热处理并随炉冷却能有效地使 HA 分解相 TTCP 和 TCP 通过吸收空气中的水汽,经一系列的吸羟反应恢复得到 HA 晶相。其中,反应所需 TCP 以及产物所含 CaO 由 TTCP 高温下分解得到。



而图 5(H600)XRD 衍射图谱,即陶瓷层粉末激光熔覆后经 600 °C 热处理 4 h 并随炉冷却的产物,显示其主要物相为 TTCP 及少量 HA。与 H000 对比,未出现明显变化,表明 600 °C 不能达到(7)式的反应条件。

3.2.3 不同熔覆材料粉末配比对物相的影响

不同钙磷原子配比预置陶瓷层粉末激光熔覆 X 射线衍射分析图谱如图 6 所示,各涂层物相组成差

异较大。在 Ca/P 比为 2.00 时,涂层的物相主要为 TTCP(Ca/P=2.00),此外还有少量的 HA(Ca/P=1.67),在激光熔覆过程中有部分 P 元素被烧蚀,导致涂层中 Ca/P 不足 2.00,继而产生两种物相;在 Ca/P 比为 1.67 时,衍射图谱中 33°位置处的强衍射峰属于 CaTiO₃,这是由于在陶瓷层截取 X 射线衍射试样粉末时不慎带入过渡层材料或者激光熔覆过程中过渡层 CaTiO₃ 扩散进入陶瓷层所致。另一方面,陶瓷相 CaTiO₃ 的生成说明在激光作用下过渡层与陶瓷层之间形成了化学结合,有利于改善涂层与基体的结合性能以及增强涂层硬度。除去 CaTiO₃ 衍射峰,X 射线衍射图谱几乎全部是陶瓷相 TCP(Ca/P=1.5)的衍射峰;在 Ca/P 比为 1.50 时,涂层衍射图谱显示 TCP 的衍射峰较强,亦发现少量钙磷原子比为 1.00 的 Ca₂P₂O₇ 相以及少量的 CaTiO₃ 相。

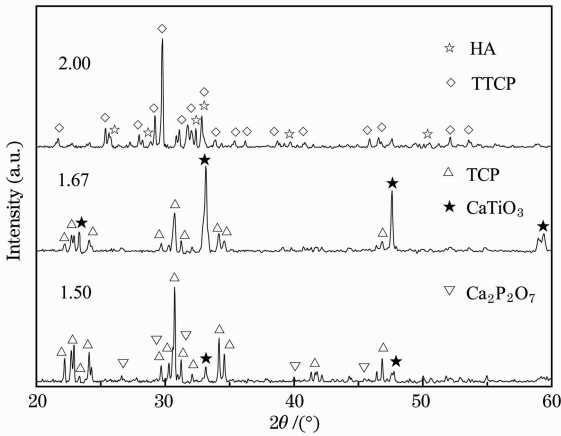


图 6 不同钙磷原子配比预置陶瓷层粉末激光熔覆 X 射线衍射分析

Fig. 6 XRD pattern of ceramic coating with different ratios of Ca/P

通过对三组试验结果的分析可知:在 Ca/P=2.00 时可直接产生少量的 HA,其余两种情况下均不产生。TCP 含量随着 Ca/P 的降低而增加。试验所制备的涂层 Ca/P 均低于设计值,这是由于在激光熔覆过程中功率较高引起了 P 元素的烧蚀挥发。

3.3 优化工艺参数制备陶瓷层物相分析

激光熔覆制备生物陶瓷涂层,优化后的工艺参数为:激光功率 1000 W,扫描速度为 435 mm/min,涂层原料 Ca/P 比为 2.00,并进行 800 °C,4 h 的热处理。X 射线衍射分析图谱如图 7 所示。

最佳工艺条件下制备的涂层主要物相为 HA,其余含有少量的 TCP、CaTiO₃、TiO₂。在陶瓷层中本身是不含有 Ti 元素的,所以 CaTiO₃ 与 TiO₂ 的

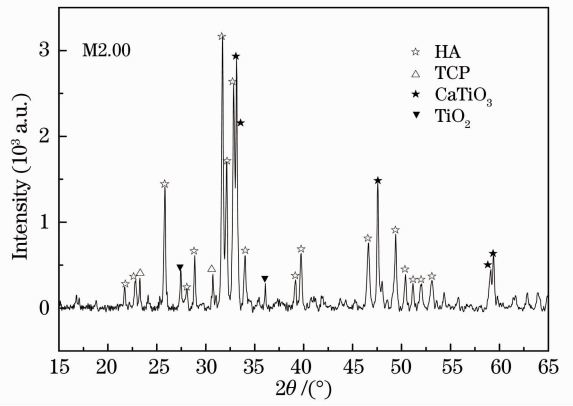
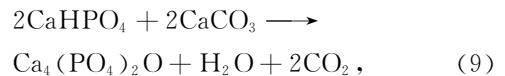
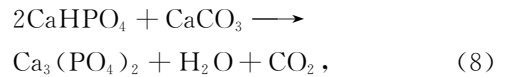


图 7 最优工艺制备陶瓷层 X 射线衍射分析

Fig. 7 XRD pattern of ceramic coating with optimal process parameters

产生主要是在此工艺条件下过渡层与陶瓷层进行了物质渗透,说明了激光作用下过渡层与陶瓷层之间形成了化学结合,使涂层的结合强度提高。而当扫描速度变为 450 mm/min,其余条件不变时,陶瓷层中并不含有 CaTiO₃、TiO₂ 物相,说明扫描速度加快,陶瓷层温度会降低,来不及与过渡层进行物质交换。陶瓷层生成的物相 HA(Ca/P=1.67)与 TCP(Ca/P=1.5)的 Ca/P 都小于 2.00,这符合之前的分析,在激光功率 1000 W 的条件下,P 元素容易烧蚀挥发。根据上节热处理对涂层物相影响的分析可知,涂层中存在的 HA 并非是激光作用下直接生成的,而是 800 °C 热处理时由 TTCP 通过(7)式恢复得到的。通过 CaCO₃ 和 CaHPO₄ 反应获得 TCP 和 TTCP 的总反应式可表述为^[10]:



当涂层中 Ca/P 比较低时,即预置粉末中 CaCO₃ 的含量较低,会抑制(8)式的进行而减少了 TTCP 得生成,从而进一步抑制了(9)式的进行,造成涂层 HA 含量的下降。

4 结 论

1) 激光功率对涂层物相的影响大于扫描速度。陶瓷层最佳的激光功率为 1000 W,最佳的扫描速度为 435 mm/min。

2) 热处理工艺对物相的影响研究表明,热处理工艺可以有效地提高陶瓷层 HA 含量,且热处理温度需达到 800 °C。

3) 熔覆材料粉末 Ca/P 比对涂层物相的影响研究表明,陶瓷层 HA 含量随着混合粉末钙磷原子比的增加而增加,且使用 Ca/P 为 2.00 的混合粉末熔覆得到涂层 HA 含量最高。

参 考 文 献

- 1 S R Paital, N B Dahotre. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: materials, performance factors, and methodologies[J]. *Materials Science and Engineering*, 2009, 66(3): 1-70.
- 2 G J Cheng, D Pirzada, M Cai, *et al.*. Bioceramic coating of hydroxyapatite on titanium substrate with Nd-YAG laser[J]. *Materials Science and Engineering*, 2005, 25(4): 541-547.
- 3 Li Lijun. *Modern Laser Processing and Its Equipment* [M]. Beijing: Beijing Institute of Press, 1993. 74.
李力钧. 现代激光加工及其装备[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1993. 74.
- 4 Guan Taihong, Gao Bo, Lü Xiaowei, *et al.*. Effect of technologic parameters on phases of bio-ceramic coating prepared by laser rapid forming[J]. *Chinese J Lasers*, 2009, 36(10): 2717-2721.
关泰红,高 勃,吕晓卫,等. 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[J]. *中国激光*, 2009, 36(10): 2717-2721.
- 5 Wu Jian, Xu Lili, Yang Sen. Influence of heat treatment on the microstructure and properties of pulsed laser deposited hydroxyapatite thin films[J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(5): 0507003.
- 6 Deng Chi, Cui Hanrong, Song Jiuhua, *et al.*. Effect of temperature on composition of bio-ceramic coating[J]. *Surface Technology*, 2006, 35(6): 37-39.
邓 迟,崔汉蓉,宋九华,等. 温度对激光熔覆生物陶瓷涂层物相的影响[J]. *表面技术*, 2006, 35(6): 37-39.
- 7 Wang Dongsheng, Yang Youwen, Tian Zongjun, *et al.*. Process optimization of thick nanostructured ceramic coating by laser multi-layer cladding based on neural network and genetic algorithm[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(9): 0903001.
王东生,杨友文,田宗军,等. 基于神经网络和遗传算法的激光多层熔覆厚纳米陶瓷涂层工艺优化[J]. *中国激光*, 2013, 40(9): 0903001.
- 8 C S Chien, T F Hong, T J Han, *et al.*. Effects of different binders on microstructure and phase composition of hydroxyapatite Nd-YAG laser clad coatings[J]. *Appl Sur Sci*, 2011, 257(6): 2387-2393.
- 9 Luo Minhua, Xu Qiongqiong, Zhu Qingxia. Study of hydroxyapatite decomposition and recovery[J]. *China Ceramics*, 2007, 43(4): 15-17.
罗民华,徐琼琼,朱庆霞. 羟基磷灰石分解和恢复的研究[J]. *中国陶瓷*, 2007, 43(4): 15-17.
- 10 Yuan Ziwei, Li Dongxu. Study on synthesis mechanism and stability of four calcium phosphate [J]. *Chinese J Materials Research*, 2004, 22(2): 193-196.
阮孜炜,李东旭. 磷酸四钙合成机理及其稳定性研究[J]. *材料科学与工程学报*, 2004, 22(2): 193-196.

栏目编辑: 张浩佳