

不同 Ca/P 比粉末对宽带激光 熔覆梯度生物陶瓷涂层组织结构的影响

邓 刚¹, 李文飞

(1. 中铝贵州分公司, 贵州 贵阳 550003; 2. 瓮福(集团)有限责任公司, 贵州 贵阳 550000)

摘 要:采用梯度设计思想, 利用宽带激光熔覆技术, 在 TC₄ 合金表面分别熔覆 Ca/P 为 1.4 和 1.5 的 CaHPO₄ · 2H₂O + CaCO₃ 混合粉末制备含羟基磷灰石 [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, 简称 HA]、β-磷酸三钙 [β-Ca₃(PO₄)₂, 简称 β-TCP] 的度生物陶瓷涂层. 采用 XRD、SEM 等表征手段, 研究不同 Ca/P 粉末配比对生物陶瓷涂层组织结构的影响. 研究表明: 由于 P 在激光条件下存在烧损现象, 当 Ca/P 为 1.5 的粉未经激光熔覆后所生成的陶瓷组织较 Ca/P 较 1.4 结晶状态更好. 不同 Ca/P 粉末以及 CeO₂ 的添加量对催化合成 HA+β-TCP 有着深刻的影响. 当 Ca/P=1.4, CeO₂ 的添加量为 0.4wt% 时, 催化合成 HA+β-TCP 的数量最多; 而当 Ca/P=1.5, CeO₂ 的添加量在 0.2~0.4wt% 范围内, 催化合成 HA+β-TCP 的量最多.

关键词:钛合金; 宽带激光熔覆; 梯度涂层; Ca/P; 组织结构

中图分类号: TG156.99; TB39; TN249

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2011)01-0147-06

在惰性材料表面制备既具有生物活性和生物相容性, 又具有一定力学性能的生物陶瓷涂层一直是材料科学和生物医学工程的研究热点. 许多表面处理方法都可以用来制备 HA 涂层, 如等离子喷涂, 离子束沉积法, 激光熔覆法, 放电等离子烧结, 爆炸喷涂法, 微弧氧化, 水热合成法, 涂覆-烧结法, 溶胶-凝胶法, 电化学方法, 仿生溶液生长法等^[1]. 其中, 等离子喷涂法是迄今为止研究报导最多、应用最为广泛和成熟的方法^[2-4].

尽管在 Ti-6Al-4V 表面采用等离子喷涂制备的 HA 涂层在骨外科手术中得到一定的应用, 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, 等离子喷涂的 HA 涂层材料植入体内一段时间后, 会从基材表面剥落^[5]. 激光熔覆法以其涂层与基材之间为化学冶金结合, 结合强度高, 硬度高, 强度较高、韧性良好, 且改善了植入材料弹性模量与生物硬组织的匹配性等优点倍受关注. 国内外学者大多采用窄带激光法制备生物陶瓷涂层, 而窄带激光法由于熔池中央区域极高的温度梯度, 容易造成熔池凝固结晶后在涂层中产生气孔、裂纹等缺陷, 导致涂层的综合力学性能下降. 然而利用宽带激光, 在宽带光束模式下不仅可以增加熔覆带宽度, 而且激光束斑快速局部摆动可使熔池表面温度最高点快速变化, 导致熔池中央区域的温度梯度下降, 裂纹敏感性降低, 表面质量得到改善. 此外, 还可以利用熔池边缘的温度梯度形成适当的表面张力, 起到搅拌熔体使合金元素均匀分布的作用^[6]. 刘其斌等人利用宽带激光熔覆技术采用梯度设计, 在熔覆层材料 (CaHPO₄ · 2H₂O + CaCO₃, Ca/P=1.5) 中加入 0.6wt% 的 Y₂O₃ 成功地在钛合金表面制备了含 HA+β-TCP 的生物陶瓷复合涂层材料且涂层与基材形成了很好的化学冶金结合^[7].

HA 的 Ca/P=1.67, 但是在高能激光熔覆过程中, Ca、P 存在烧损的现象特别是 P 的烧损更为严重. 所以研究不同 Ca/P 粉末配比对生物陶瓷涂层组织结构的影响有着重要的意义. 本文着重研究了不同 Ca/P 比粉末对宽带激光熔覆梯度生物陶瓷复合涂层组织结构的影响.

收稿日期: 2010-06-11 修改稿日期: 2010-12-22

作者简介: 邓 刚(1978-), 男, 贵州贵阳人, 中铝贵州分公司氧化铝厂溶出车间主任. 主要从事材料相关工艺研究与应用.

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

实验所选用的基体材料为 TC₄ (Ti-6Al-4V) 医用钛合金, 其主要化学成分为 Al: 5.5%~6.8%; V: 3.5%~4.5% (质量分数); 余量为 Ti. 熔覆层粉末材料为化学纯 CaHPO₄ · 2H₂O; 分析纯 CaCO₃; 300 目的钛粉; 5 μm 的 CeO₂.

1.2 试验方法

由于涂层粉末材料 (CaHPO₄ · 2H₂O + CaCO₃) 与基材 Ti 合金的线膨胀系数相差较大, 激光熔覆后冷却过程中极易在基材与涂层之间产生较大的热应力, 进而在涂层与基材界面上及涂层内部引发裂纹, 导致结合强度及其它性能下降, 故采用了梯度设计的方法. 这是因为 Ti 的线膨胀系数 α 为 $8.5 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$, Ti-6Al-4V 的 α 为 $8.8 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$, 两者的线膨胀系数 α 十分接近. 梯度涂层成份设计见表 1 所示, 其中用 T 代表 Ti 粉, 用 X 表示 CeO₂ 含量, 用 M 表示混合粉体 CaHPO₄ · 2H₂O + CaCO₃ + X% CeO₂. 在 Ca/P 为 1.4 和 1.5 的条件下, X 分别取 0%、0.2wt%、0.4wt%、0.6wt% 和 0.8wt% 进行实验, 如表 2 所示. 将基材用 03# 金相砂纸打磨, 用丙酮洗净采用预置涂层法将梯度涂层粉末涂覆在钛合金上. 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 $P=2.5 \text{ kW}$, 光斑尺寸 $D=16 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 扫描速度是这样选取的: 当熔覆第一、二梯度层时取 $V=150 \text{ mm/min}$, 当熔覆第三梯度层时取 $V=160 \text{ mm/min}$.

表 1 梯度涂层成分设计

Tab. 1 Composition design for gradient coating

Layer	Component /wt%	
	M(CaHPO ₄ · 2H ₂ O + CaCO ₃ + X% CeO ₂)	T(Titanium powder)
The first gradient layer	30	70
The second gradient layer	70	30
The third gradient layer	100	0

用 OLYMPUS PMG-3 及 JSM25600LV 型扫描电镜进行组织观察; 用 D/Max-2200 型 X 射线衍射进行涂层物相分析.

表 2 Ca/P 分别为 1.4 和 1.5 条件下样品编号对应的 CeO₂ 含量

Tab. 2 CeO₂ content corresponding to sample number under Ca/P=1.4, 1.5

Sample Numbers	Ca : P	CeO ₂ wt. %	Sample Numbers	Ca : P	CeO ₂ wt. %
40	1.4	0	50	1.5	0
42	1.4	0.2	52	1.5	0.2
44	1.4	0.4	54	1.5	0.4
46	1.4	0.6	56	1.5	0.6
48	1.4	0.8	58	1.5	0.8

备注: Ca : P=1.4 (81% CaHPO₄ · 2H₂O + 19% CaCO₃) (Weight percentages) / Ca : P=1.5 (78% CaHPO₄ · 2H₂O + 22% CaCO₃) (Weight percentages)

2 试验结果及分析

2.1 梯度生物涂层的结合界面及组织分析

图 1 为梯度生物陶瓷涂层的横截面整体形貌, 可以看出, 梯度生物陶瓷涂层分为三个层次, 即基材、合金化层以及生物陶瓷层, 各层之间的结合界面处无裂纹. 激光熔覆时高温产生张力场而使基材与涂层材料之间主要成分相互发生了扩散, 有利于基材与涂层之间实现了化学冶金结合. 图 2 为基材与合金化

层的界面结合特征,在靠近基材一侧,由于受热影响 ,Ti 合金发生了马氏体相变,即由 $\beta \rightarrow \alpha'$ 转变,形成针状的 α' 相. 图 3 为合金化层与陶瓷层的结合界面,可以看出,陶瓷层与合金化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. 对比图 4 与图 5,可以看出,Ca/P=1.4 时,未加 CeO_2 的陶瓷层组织粗大;而 Ca/P=1.5 时,未加 CeO_2 的陶瓷层组织较细小,且结晶状态更好. 这表明 Ca/P 为 1.5 的混合粉末在实验所设计的宽带激光操作参数下较 Ca/P 为 1.4 的合成陶瓷的组织更好.

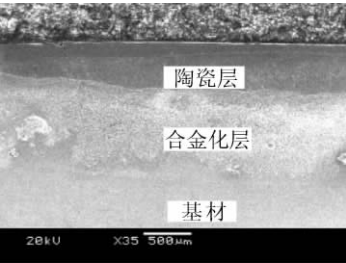


图 1 梯度生物陶瓷涂层的横截面整体形貌

Fig. 1 Whole morphology of gradient bioceramics coating

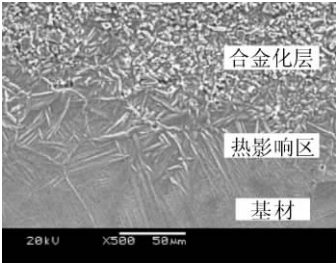


图 2 基材与合金化层的结合界面

Fig. 2 Bonding interface of substrate and alloying coating

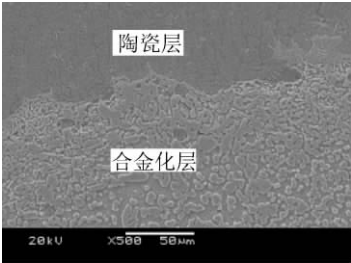


图 3 陶瓷涂层与合金化层的结合界面

Fig. 3 Bonding interface of alloying coating and bioceramics coating

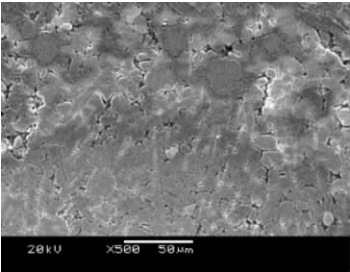


图 4 Ca/P=1.4 未加 CeO_2 的陶瓷涂层

Fig. 4 Microstructure of coating without rare earth by Ca/P=1.4

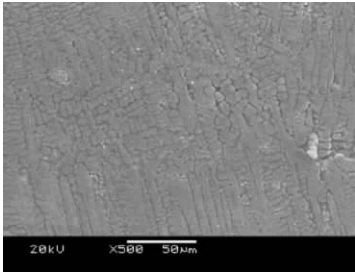


图 5 Ca/P=1.5 未加 CeO_2 的陶瓷涂层

Fig. 5 Microstructure of coating without rare earth by Ca/P=1.5

2.2 生物陶瓷涂层物相分析

2.2.1 Ca/P=1.4 条件下陶瓷涂层的相结构

图 6 为 Ca/P=1.4 条件下,不同 CeO_2 含量的生物陶瓷涂层的 X 射线衍射图谱. 由图可见,当未添加 CeO_2 时,表征 HA 和 β -TCP 的特征峰很不明显,生物陶瓷涂层中几乎没有形成 HA 和 β -TCP 等生物活性相,生成的主相为 CaTiO_3 、 CaO . 由热力学分析可知,在同一温度下生成 CaTiO_3 的吉布斯自由能比生成 HA 的小得多,也就是说在相同温度下 CaTiO_3 比 HA 反应生成更容易,因此将优先生成 CaTiO_3 相^[8].

当 CeO_2 含量为 0.2wt% 时,表征 HA 和 β -TCP 的特征峰在 2θ 为 32° 附近有所凸现(如箭头所示),表明涂层中诱导合成 HA 和 β -TCP 的数量增多. 当 CeO_2 含量在 0.4wt% 时,HA 和 β -TCP 的特征峰最明显(如箭头所示),涂层中合成的 HA 和 β -TCP 的数量达到最大. 然而当 CeO_2 含量在 0.6~0.8wt% 时,合成 HA 和 β -TCP 的量反而下降. 由此可见, CeO_2 确实具有催化合成 HA 和 β -TCP 的作用,并且当 CeO_2 含量在 0.4wt% 左右时,这种催化合成生物活性陶瓷的作用是最优的,其微观催化机理有待进一步论证.

2.2.2 Ca/P=1.5 条件下陶瓷涂层的相结构

图 7 为 Ca/P=1.5 条件下,添加不同稀土氧化物 CeO_2 含量的生物陶瓷涂层的 X 射线衍射图谱. 从

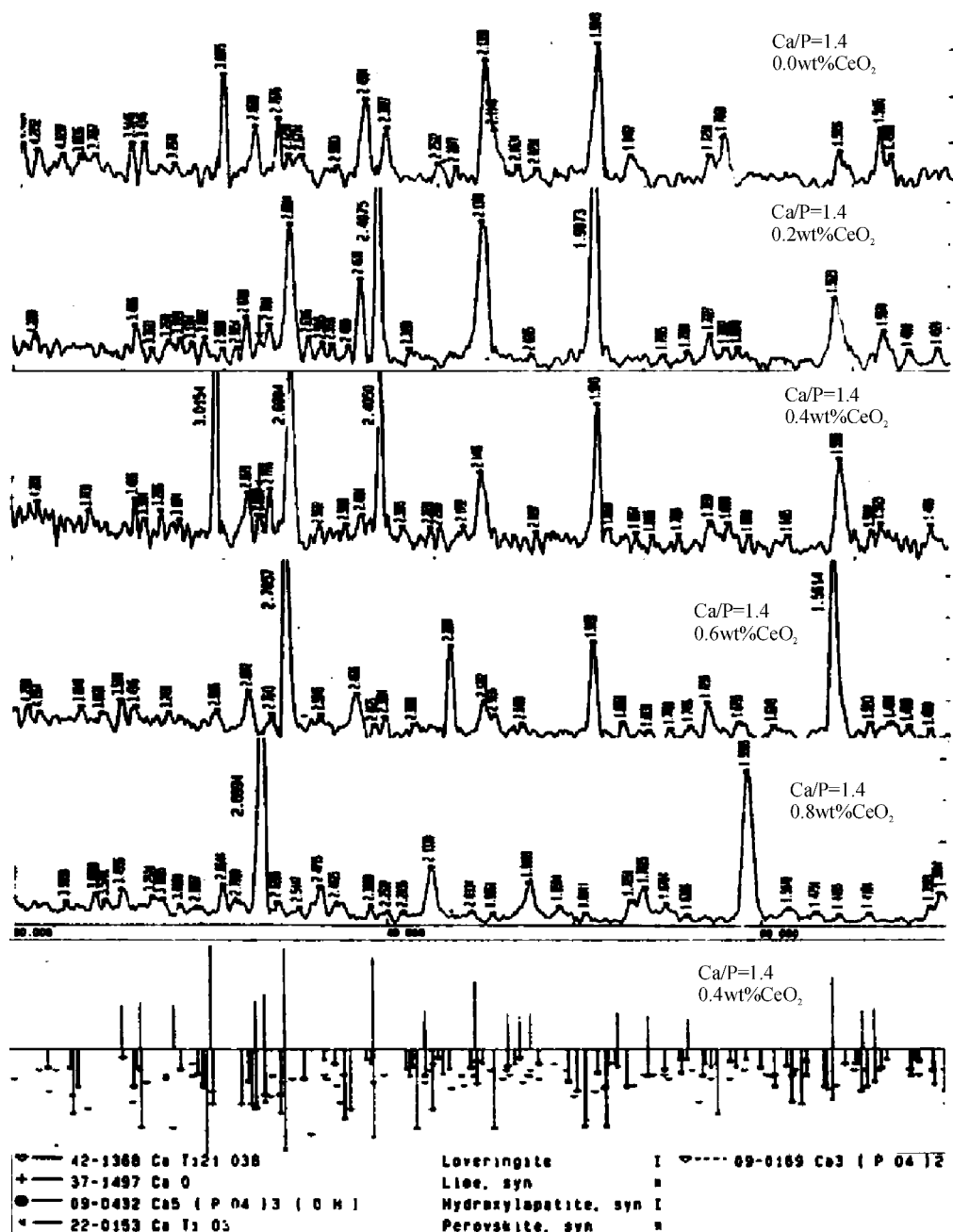


图 6 Ca/P=1.4 条件下不同 CeO₃ 含量的生物陶瓷涂层的 X 射线衍射图谱

Fig. 6 X-ray diffraction results of bioceramics coatings with different CeO₂ contents by Ca/P=1.4

图中我们可以看到,未加入 CeO₂ 时,基本无明显的 HA 和 β-TCP 的特征峰,表明合成 HA+β-TCP 量太少;当添加 CeO₂ 的量为 0.2wt% 时,在衍射角 2θ 为 32° 附近出现了表征 HA 和 β-TCP 的特征峰(如箭头所示),说明涂层中生成了 HA 和 β-TCP 等生物活性相;当 CeO₂ 加入量为 0.4wt% 时,HA 和 β-TCP 的特征峰也很明显(如箭头所示),这表明 CeO₂ 加入量在 0.2~0.4wt% 范围时,合成 HA+β-TCP 的量最多;当 CeO₂ 的加入量为 0.6wt% 时,HA 和 β-TCP 的特征峰又变得不明显,说明合成 HA 和 β-TCP 的量有所下降;当 CeO₂ 的添加量为 0.8wt% 时,几乎未出现 HA 和 β-TCP 的特征峰,表明了合成 HA 和 β-TCP 的量达到了最低.对比 Ca/P 为 1.4 和 1.5 的粉末配比涂层材料,我们发现当 Ca/P 为 1.4 时,CeO₂ 的添加量达到 0.4wt% 时,合成 HA+β-TCP 的数量最多;而当 Ca/P 为 1.5 时,加入 CeO₂ 的量在 0.2~0.4wt% 范围内时,合成 HA+β-TCP 的数量最多.

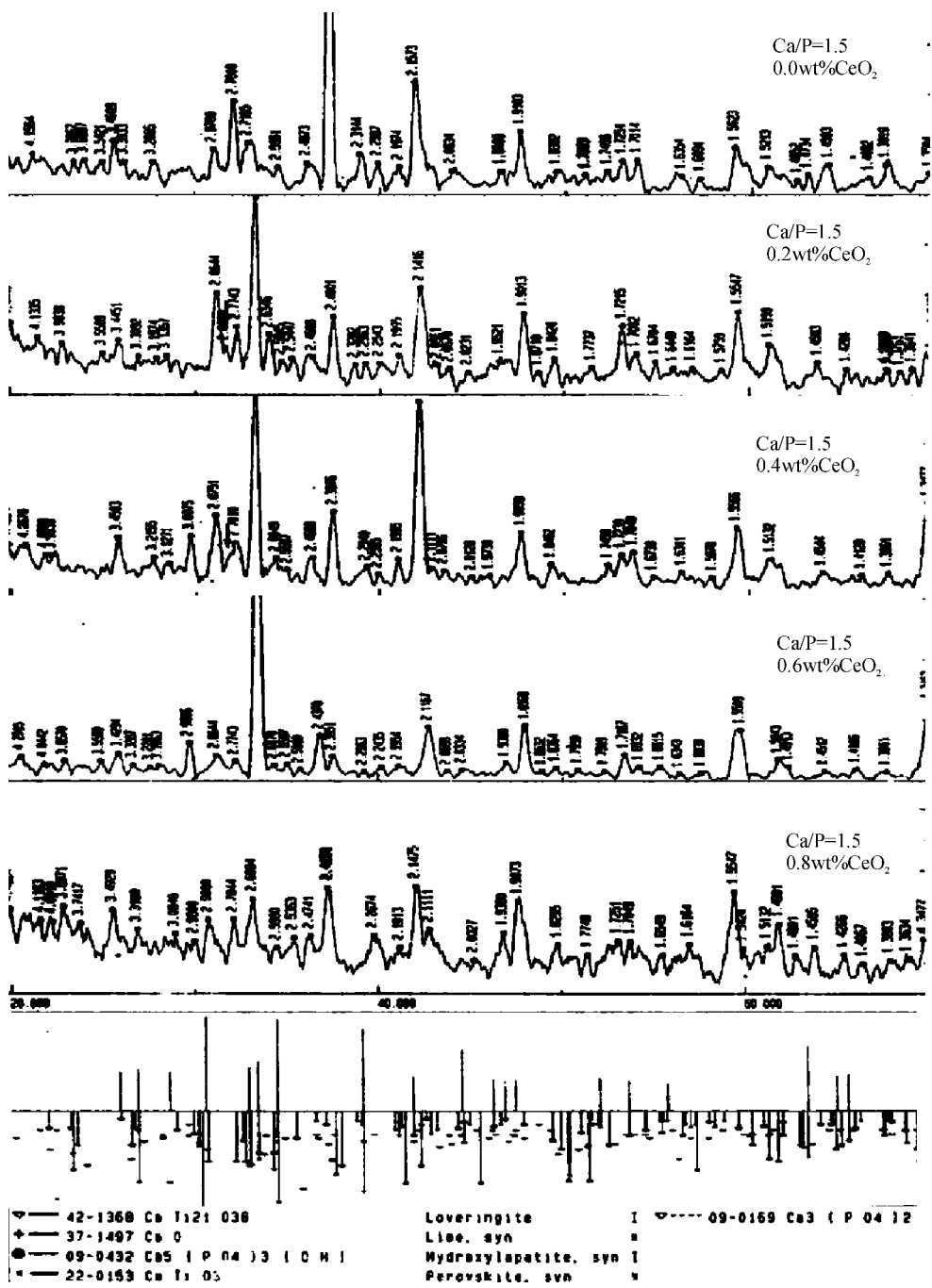


图 7 Ca/P=1.5 条件下不同 CeO₃ 含量的生物陶瓷涂层的 X 射线衍射图谱
Fig. 7 X-ray diffraction results of bioceramics coatings with different CeO₂ contents by Ca/P=1.5

3 结 论

- (1)梯度生物陶瓷复合涂层分为基材、合金化层以及生物陶瓷层三个层次,且各梯度层的结合界面均为良好的化学冶金结合.
- (2)Ca/P 为 1.5 的粉末配比经激光熔覆后所生成的陶瓷较 Ca/P 为 1.4 所生成的陶瓷结晶状态更好.
- (3)不同 Ca/P 粉末比对激光熔覆过程中 CeO₂ 催化合成 HA+β-TCP 的数量有影响.当 Ca/P=1.4 时,加入 0.4wt% 的 CeO₂ 催化合成 HA+β-TCP 的数量最多;而当 Ca/P=1.5 时,CeO₂ 的加入量在 0.2~0.4wt% 范围内催化合成 HA+β-TCP 的数量最多.

参考文献 References

- [1] 李永华,檀雯,郑洁,等. 医用钛合金羟基磷灰石涂层的研究动态[J]. 金属功能材料, 2008, 15(2): 45-47.
LI Yong-hua, TAN Wen, ZHENG Jie, et al. Surface modification of biomedical titanium Alloy[J]. Metallic Functional Materials, 2008, 15(2): 45-47.
- [2] LUGSCHEIDER E, WEBER T, KNEPPER M, et al. Production of biocompatible coatings by atmospheric plasma spraying[J]. Mater Sci E, 1991, A139: 45-48.
- [3] 郑学斌,丁传贤. 离子喷涂 HA/Ti 复合涂层研究[J]. 无机材料学报, 2000, 15(5): 899-902.
ZHENG Xue-bin, DING Chuan-xian. Study on plasma sprayed HA/Ti composite coatings[J]. Journal of Inorganic Materials, 2000, 15(5): 899-902.
- [4] LEE T M, YANG C Y, CHANG E, et al. Comparison of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings and zirconia-reinforced hydrox-yapatite composite coatings; in vivo study[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2004, 71A(4): 652-660.
- [5] GLADIUS L. Hydroxyapatite-coated bioalloy surface; current status and future challenges[J]. Bio-medical Materials and Engineering, 2000, 10: 157-188.
- [6] 刘其斌,朱维东. 宽带激光熔覆 WCP/Ni 基合金梯度复合涂层组织与摩擦磨损特性[J]. 复合材料学报, 2002, 19(6): 52-57.
LIU Qi-bin, ZHU Wei-dong. Microstructure and character of friction and wear of WCP/Ni based alloy gradient composite coating by wide-band laser cladding[J]. ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA, 2002, 19(6): 52-57.
- [7] 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.
LIU Qi-bin, ZHENG Min, ZHU Wei-dong. Gradient bioceramics composite coating produced by wide-band laser cladding on surface of Ti alloy[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(1): 50-53.
- [8] 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.
LIU Qi-bin. Gradient bioceramics composite coating produced by Wide-band laser cladding and Biocompatibility[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2005.

Effects of different Ca/P on microstructure of laser cladding gradient bioceramic coating

DENG Gang¹, LI Wen-fei²

(1. CHALCO GuiZhou Branch, Guiyang 550003, China; 2. Wengfu (Group) Co. Ltd., Guiyang 550000, China)

Abstract: In the present paper, the use of the gradient design and the wide-band laser cladding technology, on the surface of the TC₄ alloy, the powder of CaHPO₄ · 2H₂O + CaCO₃ whose Ca/P is 1.4 and 1.5, was mixed to prepare the gradient bioceramic coating with hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (HA), β-tricalcium phosphate β-TCP [β-Ca₃(PO₄)₂]. With the aid of scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and other analysis, different Ca/P effected on the bioceraic coating microstructure was studied. Result shows: because the phosphor (P) is burned under the condition of the laser, when Ca/P is 1.5, the ceramic structure after laser cladding has better crystalline state than the ratio 1.4 of Ca/P. Different Ca/P powder and CeO₂ contents have significant impact on synthesizing HA + β-TCP. When Ca/P is 1.4 and the addition of CeO₂ reaches 0.4wt%, the synthesizing HA + β-TCP is the greatest amount; and when Ca/P is 1.5 and the content of CeO₂ is between 0.2wt% and 0.4wt%, the synthesizing HA + β-TCP is the greatest amount.

Key words: Titanium alloy; wide-band laser cladding; gradient coating; Ca/P; microstructure

Biography: DENG Gang, Guiyang 550003, P. R. China, Tel: 0086-15885590017, E-Mail: anna@gzgov.gov.cn