

激光熔覆钛基生物陶瓷涂层的制备及其界面研究

郑 敏¹, 樊 丁¹, 李秀坤¹, 张建斌¹, 刘其斌²

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 贵州大学, 贵州 贵阳 550003)

摘 要: 利用高功率 CO₂ 激光器在 Ti-6Al-4V 合金表面制备含有生物活性陶瓷相的梯度生物陶瓷涂层。利用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 和电子探针 (EPMA) 等对熔覆层和界面的显微组织、相组成及成分进行分析。结果表明: 激光熔覆复合涂层中生成了羟基磷灰石和磷酸三钙等生物活性相, 凹凸不平的表面出现网络交错的片状结构和微孔 (孔径为 0.5~2 μm), 有利于新骨沿着表面及内部连通微孔攀附生长。涂层与基体界面处存在涂层成分 (Ca, P) 与基体成分 (Ti, Al, V) 的互扩散, 涂层与基体通过扩散反应形成牢固的冶金结合。残余应力在界面结合区域出现峰值, 陶瓷层和过渡层界面附近为 221 MPa, 涂层与基体界面附近为 108 MPa, 从涂层到基体残余应力逐渐减小。

关键词: 激光熔覆; 生物陶瓷; 涂层; 界面

中图分类号: TB34; TN249

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-2004-04

生物活性陶瓷是指能与活体骨组织、活体软组织形成化学键合的陶瓷材料。对于硬组织替代材料, 这种化学键合主要是通过羟基磷灰石 (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, 简称 HA) 在界面处的沉积而形成牢固的骨性结合。HA 的化学成分和晶体结构与脊椎动物骨和齿中的无机质相似, 对人体无毒副作用, 具有良好的生物活性和生物相容性。但由于其韧性较差 (致密 HA 的断裂韧性 K_{IC} 为 0.70~1.30 MPa·m^{1/2}, 仅为钛合金的 1/40~1/70, 人体致密骨为 2.2~4.6 MPa·m^{1/2}), 力学性能指标低于人体致密骨, 因而极大限制了其在人体承载部位的应用^[1~3]。一直以来钛合金比强度高、耐蚀性能优异等优点在硬组织替代中应用广泛, 但由于是生物惰性材料, 且在结构和性质上与骨组织存在差异, 植入体内后与骨组织易形成纤维组织膜, 造成松动甚至脱落^[4,5]。因此, 为了赋予金属材料以生物活性, 在其表面涂覆生物活性陶瓷涂层成为骨组织替代材料研究中的热点。金属基生物活性陶瓷涂层的制备方法众多, 由于涂层与基体的热物性参数差别较大, 如何保证涂层的牢固结合一直是人们关注的焦点^[6,7]。金属基复合材料的界面结合方式主要包括化学冶金结合、物理结合和机械结合。其中, 化学冶金结合是最为牢固的界面结合方式。

目前, 激光熔覆技术已成为制备各种功能涂层材料的有效手段之一, 其最显著的特点就是涂层与基体

之间能形成牢固的冶金结合, 且熔覆层成分和稀释度可控^[8]。界面作为金属基生物活性陶瓷涂层极为重要的组成部分, 其结构和性能对涂层稳定性及寿命起着决定性作用。因此, 研究金属基生物活性陶瓷涂层界面的组织结构、结合机制及残余应力分布对获得高性能涂层尤为重要。

本工作采用高功率 CO₂ 激光器, 通过梯度成分设计, 在 Ti-6Al-4V 合金表面制备生物活性陶瓷复合涂层。对熔覆层和界面的显微组织、相组成及成分等进行了研究, 并重点分析激光熔覆生物陶瓷复合涂层的界面形貌、结合状态及残余应力分布。

1 实 验

基体材料选用 Ti-6Al-4V 合金, 试样尺寸为 50 mm × 30 mm × 5 mm。熔覆材料为分析纯 CaHPO₄·2H₂O、CaCO₃、CeO₂ 及粒度为 45~50 μm Ti 粉。

HA 的钙磷原子比为 1.67, 由于激光熔覆过程中磷存在烧损, 故采用钙磷原子比为 1.4 的预置粉末进行试验 (即 CaHPO₄·2H₂O、CaCO₃ 的质量分数分别为 81.13% 和 18.87%)。考虑到稀土氧化物对羟基磷灰石的生成具有一定诱导作用^[9~11], 故加入 0.6% CeO₂ (质量分数), 该混合粉末记为 M。

由于熔覆材料与基体材料线膨胀系数、熔点等热物性参数相差较大, 直接熔覆极易在涂层表面引发裂

收稿日期: 2008-11-12

基金项目: 甘肃省科技攻关项目 (2GS057-A52-001-03)

作者简介: 郑 敏, 女, 1975 年生, 博士生, 兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2976097, E-mail: zhminmin@sina.com

纹，因此通过添加不同含量的钛粉对熔覆层粉末进行梯度成分设计(见表 1)，从而改善熔覆层粉末与基材的匹配性。将配制的不同梯度层粉末在玛瑙研钵中充分碾磨，采用预置涂层法在基体涂覆第 1 梯度层粉末，干燥后对其进行激光熔覆，清理表面后采用同样方法预置并熔覆第 2, 3 梯度层。

激光熔覆采用 TJ-HL-T5000 型 5 kW 横流 CO₂ 激光器及 TJ-LAMP 型五坐标三轴联动加工机床。激光器输出的激光束最后经积分镜展宽并聚焦到试样表面呈矩形光斑。激光熔覆加工参数为：输出功率 $P=2.5$ kW，扫描速度 $v=140$ mm/min，光斑尺寸 $D=15$ mm×1 mm，采用氩气对熔池进行保护。利用 JSM-6700F 型扫描电镜、EPMA-1600 型电子探针显微分析仪、Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪及 HX-1000TM 型显微硬度计对涂层和界面的组织形貌、成分、物相组成等进行研究。

2 结果与讨论

2.1 复合涂层表面微观形貌及物相组成

激光熔覆钛基复合涂层的表面微观形貌如图 1 所示。复合涂层凹凸不平的表面具备典型的粒状 HA 形貌，而且表面出现了网络交错的片状结构和微孔(孔径为 0.5~2 μm)，这能使宿主骨长入材料并与之相互嵌插连成一体。此外，涂层微观表面积的大大增加，为新生骨组织的生长提供了更多的接触面，起到更好的固定作用。可见，激光熔覆复合涂层的表面形貌有利于新生骨组织沿着植入体表面或内部连通微孔攀附生长。

表 1 熔覆粉末梯度成分设计

Table 1 Gradient composition design of clad powder (ω/%)		
Layer No.	M(Mixed powder)	Ti Powder
No.1	20	80
No.2	60	40
No.3	100	0

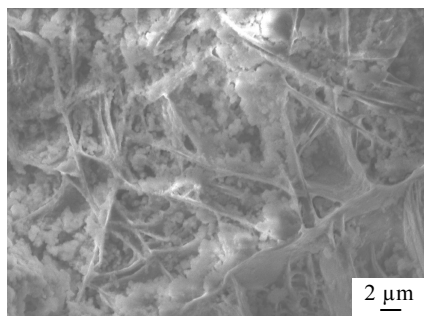


图 1 复合涂层表面形貌

Fig.1 Morphology of surface of composite coating

图 2 为激光熔覆复合涂层的 X 射线衍射图谱。图中右上角为局部区域放大图谱。结果表明，激光熔覆复合涂层的物相组成主要为 HA、Ca₃(PO₄)₂、CaTiO₃、CaO、TiO₂、Ca₂P₂O₇ 等。这是由于预置粉末在激光的快速加热过程中发生了各种复杂的化学反应，生成许多新相，在熔池快速凝固过程中，形成多种物相的复合。其中，HA、Ca₃(PO₄)₂ 等生物活性相的生成表明钛合金表面形成了生物活性陶瓷涂层，这对提高激光熔覆涂层的生物活性十分有利。

2.2 复合涂层结合界面的显微组织

图 3 为激光熔覆复合涂层截面的整体组织形貌。从图中可以看出，复合涂层主要由生物陶瓷涂层(Bioceramic Coating, BC)、过渡层(Transition Layer)、热影响区(Heat Affect Zone, HAZ) 和基材 4 部分构成。各区域之间紧密结合，界面处无明显裂纹和孔洞。由于成分梯度、温度梯度和冷却速度的不同，各区域的形貌也存在差异。图 4 为激光熔覆生物陶瓷涂层与过渡层界面结合区域的显微组织，即激光熔覆时表层粉末熔化区与微熔基体之间的熔合区。由图可见，陶瓷层组织细小且致密，呈枝晶生长特征，过渡层组织较为粗大。

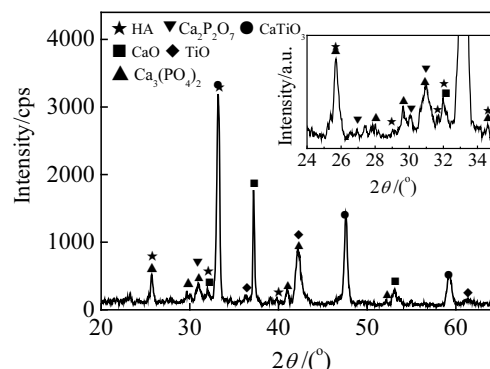


图 2 复合涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of composite coating

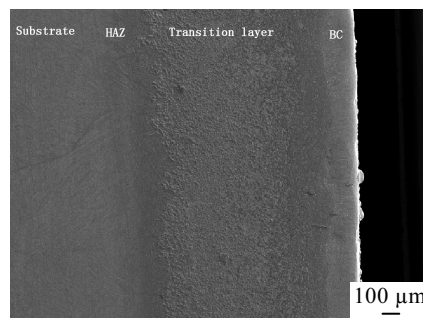


图 3 复合涂层截面形貌

Fig.3 Morphology of composite coating in cross section

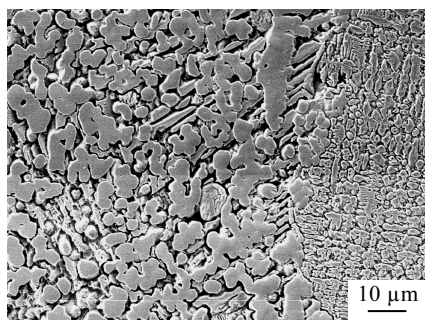


图 4 生物陶瓷涂层与过渡层结合界面

Fig.4 Interface between bioceramic coating and transition layer

图 5 为涂层与基体界面结合区域的典型组织形貌,即激光熔覆时表层粉末熔化区与未熔基材之间的熔合区。可见,涂层与基体界面区域无气孔、裂纹等明显缺陷,界面结合良好。

2.3 复合涂层界面的结合状态

图 6 为涂层与钛合金基体结合界面的元素面分布图。可以看出,涂层与基体界面结合处发生了涂层成分(Ca, P)与基体成分(Ti, Al, V)的相互扩散,界面区各元素的分布由基体到涂层具有缓慢变化趋势。可见,涂层与基材之间主要成分发生了互扩散,结合 XRD 结果可知,激光熔覆过程中涂层与基体界面具有反应界面的特征。在激光的快速加热及快速冷却作用下,涂层与基材之间实现了牢固的冶金结合,即基体与涂层之间发生界面反应而形成结合,由化学键提供结合力。

2.4 复合涂层界面的残余应力分布

激光熔覆钛基生物陶瓷复合涂层制备过程中伴随快速加热和急剧冷却,熔覆层与基体之间存在较大的温度梯度,导致涂层与基体界面结合区域产生残余应力。残余应力可能引起脆性断裂和疲劳断裂等,从而降低材料的强度和使用寿命,因此复合涂层界面区域的残余应力研究尤为重要。

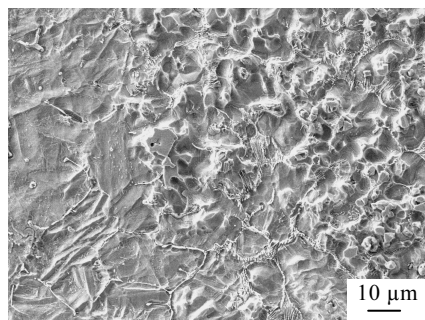


图 5 涂层与基体的结合界面

Fig.5 Morphology of interface between coating and substrate

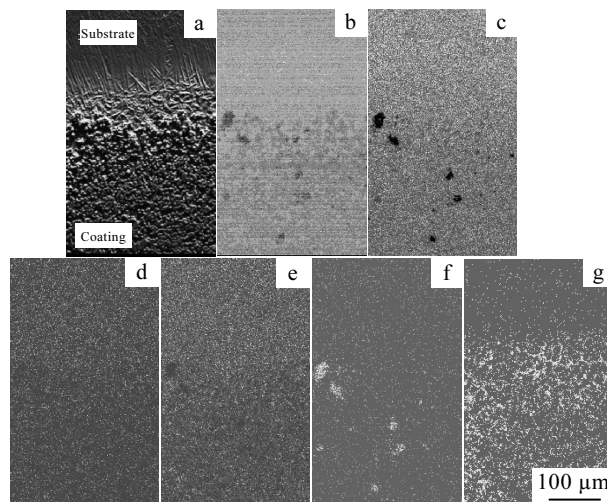


图 6 涂层与基体结合界面各元素的面分布

Fig.6 Distribution of various elements in interface between coating and substrate: (a) second and (b) back scattered electron images, (c) Ti, (d) Al, (e) V, (f) Ca, and (g) P

残余应力测试方法众多,但多不适用于界面及附近微区的残余应力测定。研究表明,显微硬度压痕的大小和形状会随着残余应力场和压头产生应力场的叠加而发生变化,通过该变化可间接得到微区残余应力^[12]。

假设材料的应力-应变关系满足幂指硬化律,并且材料中的残余场是二维等轴,可以证明,残余应力计算公式^[13,14]为

$$\sigma_{\text{res}} = \sigma_0 \left[\varepsilon_{\text{res}} \right]^n \times \left[e^{\frac{C-C^2}{0.32}} - 1 \right]$$

$$\varepsilon_{\text{res}} = \left(\frac{H}{3.4 \sigma_0} \right)^{\frac{1}{n}} - 0.08$$

式中: σ_0 为材料的强度系数; ε_{res} 为残余应变; n 为材料的应变硬化指数; C^2 为面积比; H 为显微硬度测量值; C 是一个与 ε_{res} 有关的量,在一定的精度范围内,可以认为 $C=1$ 。在计算的过程中引入了一个无量纲的面积比参量 $C^2=A/A_{\text{nom}}$, A 表示实际的投影面积, A_{nom} 表示名义投影面积,即不考虑压入过程中的凸起或者凹陷现象时压痕的投影面积。由于残余应力计算结果中的正负只反映测量点的应力值状况,不能判定是拉应力还是压应力,因而取其绝对值^[14]。

残余应力在界面结合区域出现峰值,陶瓷层和过渡层的界面结合区域残余应力为 221 MPa,过渡层与基体的界面结合区的为 108 MPa (图 7)。从涂层至基体残余应力逐渐减小。这种缓慢降低趋势与梯度成分设计相符,降低了试样变形及开裂可能造成的危害。

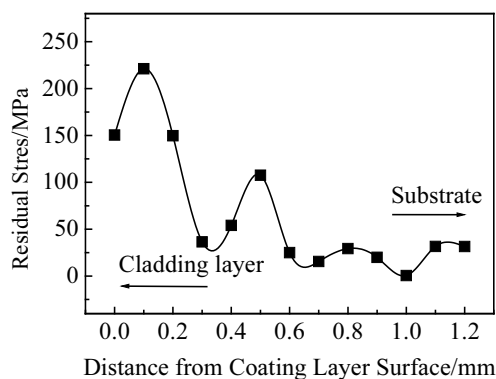


图 7 涂层截面残余应力分布曲线

Fig.7 Distribution of residual stress of coating in cross section

3 结 论

1) 采用 CO₂ 激光器在 Ti-6Al-4V 合金表面可制备含有 HA、Ca₃(PO₄)₂ 等生物活性陶瓷相的梯度生物活性陶瓷涂层。

2) 生物活性陶瓷涂层凹凸不平的表面出现网络交错的片状结构和微孔(孔径为 0.5~2 μm), 有利于新骨的攀附生长。

3) 涂层与基体界面处发生涂层成分(Ca、P)与基体成分(Ti, Al, V)的互扩散, 涂层与基体通过扩散反应形成牢固的冶金结合。

4) 残余应力在界面结合区域出现峰值, 陶瓷层和过渡层界面附近为 221 MPa, 涂层与基体界面附近为 108 MPa, 从涂层到基体残余应力逐渐减小。

参考文献 References

- [1] Hench L L. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1991, 74 (7): 1487
- [2] Yu Yaoting(俞耀庭) et al. *Biomedical Materials*(生物医用材料)[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000
- [3] Campbell A A. *Materials Today*[J], 2003, 6(11): 26
- [4] Shi Donglu(时东陆). *Introduction to Biomaterials*(生物材料导论)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2005
- [5] Leyens C, Peters M. Translated by Chen Zhenhua(陈振华). *Titanium and Titanium Alloys*(钛与钛合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005
- [6] Wang M. *Biomaterials*[J], 2003, 24 (13): 2133
- [7] Wu Renjie(吴人洁). *Composite Materials*(复合材料)[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000
- [8] Li Wen(李文) et al. *Transactions of Metal Heat Treatment*(金属热处理学报)[J], 1997, 18(2): 45
- [9] Leonelli C et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2003, 316(2~3): 198
- [10] Gao Jiacheng(高家诚) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metass*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(3): 675
- [11] Zheng M et al. *Key Engineering Materials*[J], 2008, 373~374: 710
- [12] Lin S et al. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*[J], 2000, 48(10): 2057
- [13] Carlsson S et al. *Acta Materialia*[J], 2001, 49(12): 2179
- [14] Carlsson S et al. *Acta Materialia* [J], 2001, 49(12): 2193

Preparation and Interface Research of Bioceramic Coating by Laser Cladoping on the Surface of Titanium Alloy Substrate

Zheng Min¹, Fan Din¹, Li Xiukun¹, Zhang Jianbin¹, Liu Qibin²

(1. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-Ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Guizhou University, Guiyang 550003, China)

Abstract: Based on a high power CO₂ laser, the bioceramic coating included bioactive phases was fabricated on the surface of Ti-6Al-4V alloy. The morphology, the phase composition and the elemental distribution of the composite and interface were analyzed by SEM, XRD and EPMA. The results show that the bioceramic coating contains such bioactive phases as hydroxyapatite and tricalcium phosphate during laser cladoping. And the interlaced flake structure and micropores of about 0.5~2 μm in size exist on the surface of accidented gradient bioceramic coating, suitable to grow new bone along with the surface and micropore. A solid metallurgically bond to the titanium alloy substrate with the bioceramic coating is set up by the diffusion between the elements of coating (Ca, P) and substrate (Ti, Al, V). The residual stress gradually decreases from coating to substrate, is 221 MPa at the interface between bioceramic coating and transition layer, and 108 MPa between coating and substrate.

Key words: laser cladoping; bioceramic; coating; interface

Biography: Zheng Min, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2976097, E-mail: zhminmin@sina.com