

文章编号: 1001-3806(2004)06-0572-03

## 激光熔覆原位合成制备生物陶瓷涂层

王迎春, 李飞群, 李延民, 丁健君, 李建国, 周尧和  
(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200030)

**摘要:** 激光熔覆直接处理  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{CaCO}_3$  的复合粉末, 制备出了羟基磷灰石 (HAP) 生物陶瓷涂层。结果表明, 熔覆层组织为粒状的 HAP 分布于互相搭接的棒状  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  之中, 熔覆层主要物相为  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  与  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 。涂层与基体结合处为平界面外延生长的带状组织, 熔覆层中部则为典型的胞状晶, 熔覆层表面组织为粒状等轴晶, 组织演化决定于激光熔覆时的温度梯度/凝固速度 ( $G/R$ ) 的比值。

**关键词:** 激光熔覆; 生物陶瓷涂层; 物相; 凝固组织

**中图分类号:** TG665 **文献标识码:** A

### The in-situ fabricating of the bioceramic coating by laser cladding

WANG Ying-chun, LI Fei-qun, LI Yan-min, DING Jian-jun, LI Jian-guo, ZHOU Yao-he  
(College of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

**Abstract:** The bioceramic coating is fabricated by laser cladding directly processing the mixed powder of  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCO}_3$ . It is shown that the microstructure of the coating is the granular HAP distributed in the overlapped club-shaped  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and the main phases in the coating are  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ; there is the bonded structure of the extension growth on plane basis between the substrate and the cladding layer, typical cellular crystals in the middle of the molten layer and equiaxed crystals at the top of the cladding layer. The microstructure evolution is determined by the ratio of temperature gradient and solidification velocity ( $G/R$ ) produced by laser cladding.

**Key words:** laser cladding; bioceramic coating; phase; solidification microstructure

## 引 言

医用生物陶瓷是目前国内外正在蓬勃发展的生物材料, 羟基磷灰石是其中的明星产品。羟基磷灰石 (HAP) (分子式  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) 是人体骨骼的主要无机成分, 不仅具有良好的生物相容性, 而且可以诱导骨生长并和生物组织形成牢固的键合, 主要用于人体骨、牙齿的替代与修复。但其强度、韧性等力学性能差, 不能用作受力与承重构件<sup>[1]</sup>。医用金属材料具有优良的力学性能与加工性能, 但其生物相容性差, 易腐蚀, 很难与基体组织产生生物性结合, 长期使用效果不佳。在金属表面制备生物陶瓷涂层, 可以扬长避短, 充分发挥二者的优点。制备生物陶瓷涂层的工艺与研究很多, 如等离子喷涂法<sup>[2]</sup>、脉冲激光沉积法<sup>[3]</sup>、离子溅射法<sup>[4]</sup>、电泳沉积<sup>[5]</sup>等。上述工艺获得的生物陶瓷涂层, 存在的缺点主要是:

涂层组织形貌与结晶的不均匀性, 降低生物相容性与稳定性<sup>[6]</sup>; 涂层与基体的粘接强度较差, 致使临床应用中出现脱落等现象<sup>[7]</sup>。

激光熔覆是一种新型的表面涂层技术, 由于其在涂层质量, 与基体的结合强度、涂层可达到的厚度及经济性等方面都具有优越性, 因而备受重视。但在金属基体上激光熔覆制备生物陶瓷涂层材料, 国内外很少有研究。笔者创新性地金属基体上堆覆未加粘结剂、混合均匀、流动性好、含水量低的钙盐复合粉末, 对其进行熔覆处理, 对原位制备合成生物陶瓷涂层进行了组织与物相分析。

## 1 试验材料及方法

试验基材为 1Cr18Ni9Ti 钢, 加工成  $50\text{mm} \times 100\text{mm} \times 10\text{mm}$  的试块, 用 120# 半树脂氧化铝砂纸抛光, 用酒精清洗除油。

熔覆涂层原材料为:  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (200 目, 分析纯), 成分分配比为 80%,  $\text{CaCO}_3$  (200 目, 分析纯), 成分分配比为 20%。 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  由于自身分子结构中结晶水含量比较高 (化学计量中的含水量为 20。

作者简介: 王迎春 (1974-), 女, 博士研究生, 主要研究方向为焊接过程模拟与激光熔覆。

E-mail: 9999@sju.edu.cn

收稿日期: 2003-12-17; 收到修改稿日期: 2004-03-03

93%) ,导致其分散度低、流动性差<sup>[8]</sup> ,与其它物质的混合难度大,试验中通过下述工艺过程制备了  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{CaCO}_3$  的混合粉末:把上述粉末放入开口容器中经混合均匀、加入分散剂静置脱水、重新混合、静置强化脱水,混料机混合均匀,制备出混合均匀、流动性好、含水量小于 7.44%、粒子平均直径为  $40\mu\text{m}$  的钙盐复合粉末。

实验设备为 iLS-YC-30A YAG 激光器。把钙盐复合粉末在不加粘结剂的情况下直接堆覆在不锈钢基体上,高度 2mm。激光工艺参数为:光斑直径 4mm ~ 8mm,输出功率 900W ~ 1200W,扫描速率 8mm/s ~ 12mm/s,通氩气保护。

用线切割机截取横截面方向的样品,制取金相样品。用 LECO 光学显微分析系统与 S-572 型扫描电镜观察熔覆层组织形貌,利用 D/MAX-III 型 X 射线衍射 (XRD) 进行熔覆层物相分析。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 熔覆层组织与物相分析

熔覆层组织为细小的粒状 HAP 分布于互相搭接的棒状  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  之中,如图 1 所示。棒状  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  长度约为  $50\mu\text{m}$ ,宽度约为  $2\mu\text{m}$ 。HAP 形状



Fig. 1 SEM of the morphology of laser cladding coating

为较规整的粒状,粒子直径在  $2\mu\text{m}$  ~  $3\mu\text{m}$  之间,不存在明显的择优生长方向,少部分的 HAP 为小型不发达的树枝晶。为了测定熔覆涂层物相,对试样熔覆层作了 X 射线衍射分析,如图 2 所示。涂层中生成 HAP,涂层的主要物相为  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  与

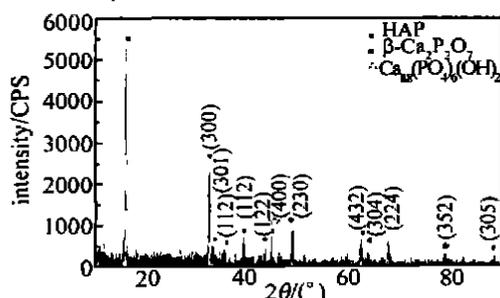
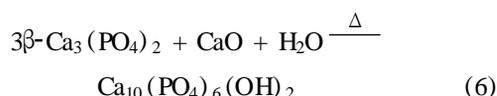
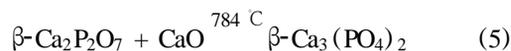
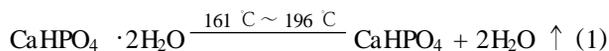


Fig. 2 XRD result analysis

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , 其中  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  的含量为 42.6%。根据化学反应方程式有<sup>[9]</sup>:



激光熔覆过程中,反应式(4)式发生,并且此时的能量使反应式(6)式进行,获得 42.6% HAP。说明 HAP 的合成反应成为钙盐复合粉末主要的反应过程之一,但是该能量仍然过低,不足以使反应式(6)式充分进行,得到更高含量的 HAP 涂层。进一步的优化试验,必须再增大激光输入能量,同时考虑反应热力学与反应动力学的配合与优化。

对试样进行 XRD 分析时,还发现合成的 HAP 的晶面指数非常多。这说明激光熔覆快速凝固过程中,HAP 的结晶方向是很多的,熔覆层的主要结晶方向为(300)。在众多的 HAP 的结晶方向中,该方向所占的比例并不是特别大。在衍射谱中发现了少量的  $\text{Ca}_{8.8}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,这是人工合成的 HAP 的化学计量,这一结果未见有报道。激光加工不同于传统的加热反应手段,由于其能量密度高,反应时间短,凝固速度快,在凝固过程与反应的热力学与动力学问题上有其独特的特点,所以,它的反应产物具有独特的晶体结构存在形式。

### 2.2 熔覆层组织凝固特性分析

图 3 为试样的涂层与基体结合处、熔覆层中部、熔覆层表面的金相组织。可以发现,熔覆层从界面到表层,凝固组织都呈现明显的分层。在涂层与基体结合处凝固组织为平界面外延生长的带状组织(见图 3a);熔覆层中部则为典型的柱状晶(见图 3b);到达熔覆层表面时,组织则转变为粒状等轴晶(见图 3c)。产生这样的凝固组织的原因,主要是与激光熔覆产生的凝固组织生长形态选择控制参数,即温度梯度/凝固速度 ( $G/R$ ) 有关。激光熔覆过程是材料表面快速加热与快速凝固过程,凝固理论<sup>[10]</sup>指出,影响快速凝固组织的特征决定于温度梯度  $G$  与凝固速度  $R$  的比值。当  $G/R$  比值增大时,凝固特征就由树枝状长大改变为胞状枝晶及平面前缘生长。其过渡层因温度梯度相对不高,凝固前沿就以



Fig. 3 Microstructural morphology of the laser cladding coating  $100\times$   
a—bonding interface b—middle c—upper

树枝状生长。在涂层与基体结合处,如图4所示, $R \rightarrow 0$ ,而 $G$ 最大, $G/R$ 值很大,凝固组织平界面外延生长,形成 $20\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ 的带状组织,这意味着涂层与基体之间形成化学冶金结合。随着 $R$ 的增加和 $G/R$ 值逐渐减小,形成沿热流方向的树枝状胞状晶,然后到达胞/枝转变区。继续向上,晶粒转化为树枝状。熔覆层表面处由于表面空气对流冷却等因素, $R$ 较大, $G$ 最小, $G/R$ 很小,晶粒为等轴晶,而且晶粒最细小。激光熔覆制备生物陶瓷涂层的凝固组织的变化与其他研究者关于激光熔覆层合金涂层的凝固组织的报道是一致的<sup>[11,12]</sup>。

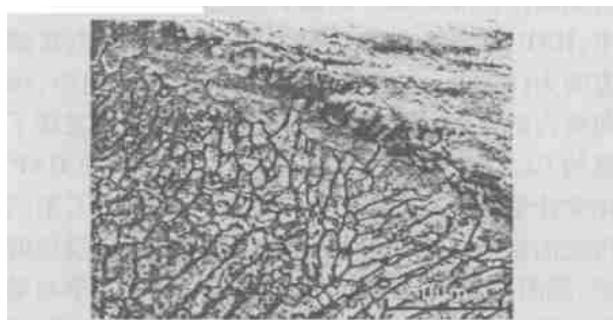


Fig. 4 The bonded structure between coating and substrate

### 3 结论

(1)经激光熔覆工艺处理,钙盐复合粉末原位合成了HAP生物陶瓷涂层。涂层中的主要物相为 $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 与 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ,其中 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 的含量为42.6%。涂层组织为棒状的 $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 互相搭接分布于细小的粒状HAP之中。

(2)激光熔覆制备生物陶瓷涂层的凝固组织在涂层与基体结合处为平界面外延生长的带状组织;熔覆层中部则为典型的柱状晶;到达熔覆层表面时,

组织则转变为粒状等轴晶。产生这样的凝固组织的原因,主要是与激光处理产生的凝固组织生长形态选择控制参数,即温度梯度/凝固速度( $G/R$ )有关。

### 参考文献

- [1] SARCZYK A S, B. MAOSK RSKIJ. Hardness and fracture toughness of dense calcium phosphate-based materials [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1998, 9: 103~108.
- [2] CHANG Ch K, HUANGJ Q, XIAJ Y *et al.* Study on crystallization kinetics of plasma sprayed hydroxyapatite coating [J]. *International Ceramics*, 1999, 25 (5): 479~483.
- [3] KATTO M, NAKAMURA M, TANAKA T *et al.* Hydroxyapatite coatings using novel pulsed laser ablation methods [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 169~170: 712~715.
- [4] WANG Ch X, CHEN Zh Q, WANG M. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of ion beam sputter deposited calcium phosphate coating [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2001, 20(14): 1277~1279.
- [5] de SENA L, de ANDRADE M C, ROSSI A M *et al.* Hydroxyapatite deposition by electrophoresis on titanium sheets with different surface finishing [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2002, 60(1): 1~7.
- [6] CHEANQ P, KHOR K A. Thermal spraying of hydroxyapatite (HA) coatings: effects of powder feedstock [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1995, 48(1~4): 429~436.
- [7] LIJ, FARTASH B. Hydroxyapatite-alumina composites and bone-bonding [J]. *Biomaterials*, 1995, 15(5): 417~422.
- [8] 天津化工研究院. 无机盐工业手册 [M]. 天津: 化学工业出版社, 1996. 724.
- [9] 李士普, 陈晓明. 生物陶瓷 [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1989. 86.
- [10] 周尧和, 胡壮麒, 介万奇. 凝固技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1998. 155.
- [11] 孙荣禄, 郭立新, 董尚利 *et al.* 钛合金表面激光熔覆 NiCrBSi-TiC 复合涂层的组织研究 [J]. *中国激光*, 2001, A28(3): 275~278.
- [12] 王存山, 夏原良, 李刚 *et al.* 宽带激光熔覆 Ni 基合金涂层结合区组织结构 [J]. *应用激光*, 2001, 21(2): 88~90.