

文章编号: 1001-3806(2013)01-0121-05

激光熔覆原位生成 CaTiO_3 陶瓷涂层及热力学分析

司秀丽 张思靓 白伟 杨玉玲*
(东北大学 理学院 沈阳 110819)

摘要: 为了改善钛合金表面生物活性,采用500W脉冲Nd:YAG激光作为热源,平均粒度约为 $20\mu\text{m}$ 的Ti粉和 CaCO_3 粉为预涂材料,利用激光熔覆原位自生的方法,在Ti-6Al-4V表面制备 CaTiO_3 陶瓷涂层。通过热力学分析,并结合X射线衍射分析方法,研究了原位自生 CaTiO_3 的反应机理以及主要工艺参量(扫描速率、电流强度)对原位自生 CaTiO_3 陶瓷涂层的影响。热力学计算表明,在激光熔池内,可原位生成以 CaTiO_3 为主的陶瓷涂层。结合X射线衍射及激光共聚焦观察结果可知,在脉冲频率为30Hz、脉宽为1.0ms、离焦量为15mm的条件下,合适的扫描速率约为3mm/s,电流强度为240A。最佳条件下制备的涂层主要成分为 CaTiO_3 以及部分钛的氧化物。结果表明,熔覆层内为枝晶和胞晶组织,分布比较均匀,原位生成的陶瓷涂层与基底形成了良好的冶金结合。

关键词: 激光技术; 原位自生; CaTiO_3 生物涂层; 热力学分析

中图分类号: TG156.99 **文献标识码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2013.01.030

Study on in-situ formation of CaTiO_3 biocoating via laser cladding and its thermodynamic analysis

SI Xiu-li, ZHANG Si-jing, BAI Wei, YANG Yu-ling
(College of Science, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: CaTiO_3 biocoating was in-situ fabricated on Ti-6Al-4V substrate via laser cladding technology to improve the bioactivity of titanium alloy. A pulsed YAG laser with a power of 500W was introduced as the radiation source. A mixture of pure titanium powder (average particle size $20\mu\text{m}$) and CaCO_3 powder with a certain weight ratio was preplaced on the substrate as the precursor. The mechanism of in-situ fabrication of CaTiO_3 biocoating was investigated by thermodynamic analysis. The effects of laser technologies such as laser scan speed and electrical current on the phase constituents and the surface morphology of the samples were studied. X-ray diffraction characterization and laser confocal scanning microscopy investigation showed that the proper parameters for laser cladding were as the following: pulsed frequency 30Hz, pulse width 1.0ms, defocus distance 15mm, laser scanning speed about 3mm/s, and electrical current 240A. CaTiO_3 and part of titanium oxides are the main phases in the coating. Optical microscopy result revealed that the microstructure in the coating was characterized as fine dendrites and cellular structure. A metallurgical bonding between the coating and the substrate was obtained.

Key words: laser technique; in-situ fabrication; CaTiO_3 biocoating; thermodynamic analysis

引言

钛及钛合金因其具有良好的生物相容性和耐腐蚀性、良好的机械性能和较低的弹性模量,而成为金属系生物材料中最理想的人体植入材料。实际上,与体内

环境相接触的并不是钛及钛合金本身,而是其表面自然形成的一层薄且致密的 TiO_2 氧化膜(厚度大约为2nm~6nm)。由于这层氧化膜具有优良的稳定晶型和化学惰性,以及在体液中低的溶解率,从而使得钛合金表现出优良的耐腐蚀性^[1]和生物相容性^[2]。然而,自然形成的这层 TiO_2 氧化膜薄且不规则,在使用过程中容易脱落,导致钛基植入材料中的有害金属元素释放到组织中^[1],从而对人体组织和器官产生危害。因此,在医用钛合金表面制备具有优良生物活性和相容性的生物陶瓷涂层,以改善钛合金的表面生物活性,可将钛合金优良的机械性能与生物陶瓷涂层的优良生物学性能相结合,对于提高钛合金植入体的使用寿命,推动医用钛合金在临床医学中的应用具有重要意义,也

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(50801012); 中央高校基本科研业务费资助项目(N100405001); 辽宁省自然科学基金资助项目(20102012); 国家大学生创新性实验计划资助项目(110112)

作者简介: 司秀丽(1989-),女,大学本科生,目前从事激光表面改性方向的研究。

* 通讯联系人。E-mail: yulingyang@mail.neu.edu.cn

收稿日期: 2012-05-02; 收到修改稿日期: 2012-06-06

是目前医用钛合金表面改性的热点领域。

现有研究表明, CaTiO_3 作为涂层或者添加成分, 可刺激模拟体液中羟基磷灰石的形核, 使得在植入体表面形成一层致密的类骨组织, 改善羟基磷灰石 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA) 与基底之间的吸附^[3-6], 大大降低了植入体对人体健康的不良影响, 因此, CaTiO_3 是一种非常有潜质的生物医学材料^[7-8]。激光熔覆技术是利用高能量密度 ($10^3 \text{ W/cm}^2 \sim 10^9 \text{ W/cm}^2$) 的激光束, 使材料表面成分、组织结构和性能实现预期表化的技术^[9], 现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, 而且熔覆层成分和稀释度可控。目前, 鲜有利用激光原位自生技术, 在医用钛合金表面制备 CaTiO_3 涂层的研究报道。

本文中采用激光熔覆方法, 将 Ti- CaCO_3 混合粉末作为原始材料体系, 使其在激光熔池内发生冶金化学反应, 原位生成 CaTiO_3 生物陶瓷涂层。研究熔覆工艺参量对原位生成 CaTiO_3 涂层的影响, 并从热力学角度分析其形成机理。

1 实验材料及方法

1.1 试样准备

实验中选用的基底材料为 Ti-6Al-4V, 线切割成 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 小块; 平均粒度为 $20 \mu\text{m}$ 的工业用纯 Ti 粉和纯 CaCO_3 粉末作为预涂层。先用砂纸将钛基底表面的氧化膜去除, 然后用乙醇和丙酮溶液清洗, 吹干后待用。用聚乙烯醇溶液将 Ti/ CaCO_3 混合粉末调成糊状, 涂覆在清洗干净的基底表面, 预涂层的厚度大约 0.4 mm。自然风干后留做激光熔覆实验。

将激光熔覆处理后的样品沿横截面切开, 打磨、抛光处理后, 利用腐蚀液 ($V(\text{HF}) : V(\text{HNO}_3) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1:3:6$, 体积比) 进行腐蚀, 留待光学显微镜 (optical microscopy, OM) 显微组织观察。

采用合适的激光工艺参量, 对预涂层样品进行激光多道搭接扫描处理, 扫描间距为 0.2 mm (对应的搭接率大概为 25%)。经熔覆后的样品表面用酒精清洗干净, 吹干后留做 X 射线衍射物相分析及激光共聚焦形貌观察。

1.2 实验方法

选用 500 W 脉冲 Nd:YAG 激光器作为辐射源, 采用合适的激光工艺参量对预涂样品进行激光熔覆实验。激光波长为 1064 nm, 采用焦距为 100 mm 的 GaAs 透镜聚焦, 焦点处束斑直径为 0.3 mm。实验过程中激光束的焦点位于样品上方, 即采用正离焦。激光熔覆参量如表 1 所示。

Table 1 Parameters used for laser cladding process

pulse width/ms	1.0
pulse frequency/Hz	30
scanning speed/($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	1.0 2.0 3.0 4.0 5.0 6.0 7.0
defocusing distance/mm	15
electric current/A	220 230 240 250 260 270 280
diameter of laser beam on substrate/mm	0.308

采用日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪 (Cu-K α 辐射线, 波长 0.15406 nm, 工作电压 30 kV, 电流 20 mA, 扫描范围 $20^\circ \sim 90^\circ$) 对多道搭接熔覆样品表面进行测试, 并利用 JADE 软件对 X 射线衍射测试结果进行物相标定。

采用 LEXT OLS 3100 激光共聚焦显微镜观察激光熔覆处理后各样品的表面形貌并测定表面粗糙度。用 OLIYMPUS GX71 光学显微镜观察熔覆层的金相组织。

2 原位自生 CaTiO_3 的热力学分析

一个化学反应能否自发进行, 通常用化学反应热力学判断反应进行的方向, 一般以 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ (以下简称 ΔG) 作为判据。在作者所在课题组之前的研究中^[10], 也曾经利用热力学分析方法, 对激光熔覆原位自生 Ti(C, N) 陶瓷涂层的过程进行过计算分析, 结果表明, 利用吉布斯自由能原理可对激光熔池内化学反应的可行性及原理进行合理的分析和解释。反应式的吉布斯自由能增量 ΔG 可根据反应物和生成物的标准吉布斯自由能计算得到。根据热力学原理, 知道反应焓变、反应熵变及吉布斯自由能的一般公式:

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T \Delta_r C_{p,m}^\ominus(T) dT \quad (1)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T (\Delta_r C_{p,m}^\ominus/T) dT \quad (2)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(T) \quad (3)$$

式中 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 分别表示该反应在 298.15 K、各反应物的压力均为 100 kPa 时、标准状态下的反应热 (即为焓变)、熵变和吉布斯自由能变; $\Delta_r C_{p,m}^\ominus(T)$ 表示该反应在 298.15 K 时、标准状态下的恒压摩尔热容变; $\Delta_r G_m^\ominus$ 表示标准状态下某物质的摩尔生成吉布斯自由能 (下标 m 表示 1 mol 状态; 上标 \ominus 表示为标准状态; Δ_r 表示标准状态下物理量的变化值; Δ_r 表示 298.15 K 和 100 kPa 条件下物理量的变化值)。

当 $C_{p,m}$ 数据不足或只要求近似计算时, 可以采用下式近似计算:

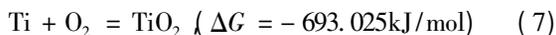
$$\Delta_r G_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K}) \quad (4)$$

计算化学反应的吉布斯自由能变的方法很多,本文中采用的方法是:根据反应系统中各物质的标准吉布斯自由能,计算反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。反应系统中各物质的标准生成吉布斯自由能可以查表获得,再根据公式:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \left(\sum \gamma_i \Delta_f G_{m,i}^\ominus \right)_f - \left(\sum \gamma_i \Delta_f G_{m,i}^\ominus \right)_r \quad (5)$$

则可以方便地计算出指定反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。式中 γ_i 表示参与化学反应的第 i 种物质的摩尔系数。

在激光束作用下,由 Ti/CaCO₃ 混合粉末组成的反应体系内,可能存在的化学反应如下,其中标注的吉布斯自由能增量是在 2000K 的温度下计算得到的:



上述反应(6)式~(8)式在激光熔池内是同时发生的,因此相互之间有依赖关系。各反应进行的难易程度,由其吉布斯自由能函数 ΔG 决定。根据热力学原理可知,自由能增量 ΔG 越低,该反应越易自发进行。查上述各反应的相关热力学数据^[11],根据(4)式,计算出(6)式~(8)式在各温度下的吉布斯自由能变 ΔG ,做出相应的 ΔG 随温度变化曲线如图 1 所示。

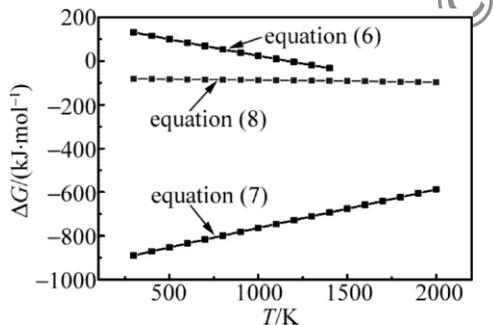


Fig. 1 Thermodynamic curve of Gibbs free energy vs. temperature

要实现熔敷层与基底的冶金结合,要求涂层材料要熔化而钛基底微熔。众所周知,Ti 的熔点为 1941K,因此,为了达到冶金结合状态,激光熔池中的温度要高于 1900K。由图 1 可知,在 Ti-CaCO₃ 材料体系中,温度超过 1200K 时,上述 3 个反应式的吉布斯自由能增量均为负,由吉布斯自由能判据知,上述反应过程均可自发进行。比较可知,(7)式即钛的氧化反应在整个温度区间内吉布斯自由能增量都是最低的,因此在没有保护气体的情况下,该反应较其它反应都具有优先性。由(8)式可知,氧化产物 TiO₂ 进一步与 CaCO₃ 分解产物 CaO 发生原位反应,即可生成 CaTiO₃。这与后面的 X 射线衍射分析结果相吻合。

3 实验结果与讨论

3.1 电流强度对原位自生 CaTiO₃ 的影响

为了获得激光器工作电流对原位生成 CaTiO₃ 的影响规律,在脉冲频率 30Hz、脉冲宽度 1ms、离焦量 15mm、扫描速率 3.0mm/s 的条件下,激光器的工作电流强度选取在 220A~280A 之间,间隔 10A,分别对预处理样品进行熔覆实验。激光熔覆后样品的 X 射线衍射分析结果如图 2 所示。

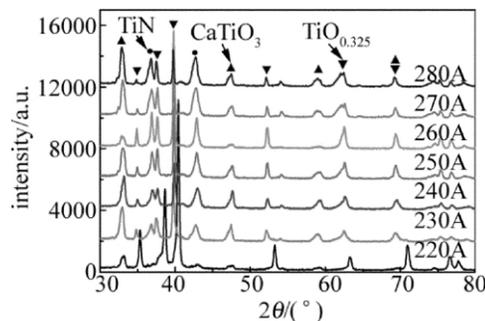


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of laser clad samples with different current intensity

由图 2 可知,经激光熔覆后的样品表面的物相组成完全相同,均包含 CaTiO₃,TiN 及 TiO_{0.325} 3 种物相。从图中可以看出,电流强度的改变对熔覆层物相组成没有显著影响,但是各个物相衍射峰强度会随着电流强度变化而有所不同。CaTiO₃ 的生成可归结为(6)式~(8)式的共同作用。在激光熔池内 CaCO₃ 首先发生分解反应,生成 CaO,同时,预涂层中的 Ti 与大气中的 O₂ 发生氧化反应,生成 TiO₂,两种产物反应后即生成了 CaTiO₃。另外,由于激光熔覆过程的快速冷凝特点,导致氧化不充分,在生成 TiO₂ 的同时,还生成了部分钛的其它氧化物。本实验过程中,未采用任何保护气体,因此,TiN 主要来源于部分钛与空气中的氮气发生的氮化反应。反应过程可表示为:2Ti + N₂ = 2TiN。

采用半定量的方法,根据下面的公式^[12]分别计算了 CaTiO₃,TiO_{0.325},TiN 3 种物相的相对体积分数。

$$\varphi_i = \frac{I_i}{\sum_{i=1}^3 I_i} \quad (9)$$

式中 I_i 为第 i 种物相的峰值强度, φ_i 表示第 i 种物相的体积分数, $\sum_{i=1}^3 I_i$ 表示对第 1 种至第 3 种物相峰值强度求和。计算中所涉及的峰值强度均为各物相低角度的第一衍射峰的峰值强度。其中,CaTiO₃,TiN 及 TiO_{0.325} 的最强衍射峰 2θ 分别为 33.089°,42.770°,39.773°。3 种物相相对含量随工作电流强度的变化

曲线如图3所示。

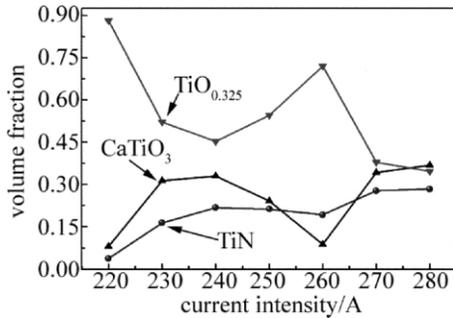


Fig. 3 Volume fraction vs. electricity current intensity

从图3可以看到,随着工作电流强度的增大,熔覆层中CaTiO₃的相对含量呈现先升后降再上升的趋势。工作电流强度为240A时, CaTiO₃的体积分数达到0.33; 电流强度为260A时, CaTiO₃的体积分数最低,为0.088; 而超过260A时, CaTiO₃的体积分数再次增大; 当电流强度为280A时, CaTiO₃的体积分数达到最高值0.4左右。从物相体积分数角度考虑, 电流强度为240A和280A较为理想。然而, 熔覆层的质量不但取决于物相成分, 表面形貌也是影响生物陶瓷涂层性能的关键因素之一。为了综合分析电流强度对熔覆层的影响, 利用激光共聚焦显微镜, 分别对这两种电流制备的样品表面形貌进行了观察。实验结果如图4所示。

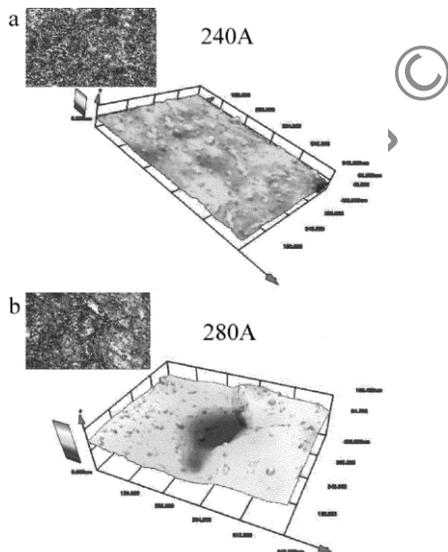


Fig. 4 Confocal laser scanning images of the samples obtained at the current intensity of 240A and 280A with magnification of 480^x

由图4可看出, 电流强度为240A时, 样品表面较为平整, 无明显的起伏。而电流强度增大到280A时, 样品表面有明显起伏和微裂纹出现, 这是由于在其它条件不变的条件下, 增大电流强度, 激光熔池内的温度会随之升高, 激光功率密度也随之增大, 在激光熔池内产生较大的热应力, 在冷却过程中产生了大量的微裂纹。因此, 综合物相组成和表面形貌两个因素, 电流强

度为240A左右较为理想。

3.2 扫描速率对原位自生CaTiO₃的影响

在脉冲频率为30Hz、脉冲宽度为1ms、离焦量为15mm、电流强度为240A的条件下, 改变激光束的扫描速率, 分别对预涂覆样品进行激光熔覆实验。激光熔覆后样品表面的X射线衍射结果如图5所示。

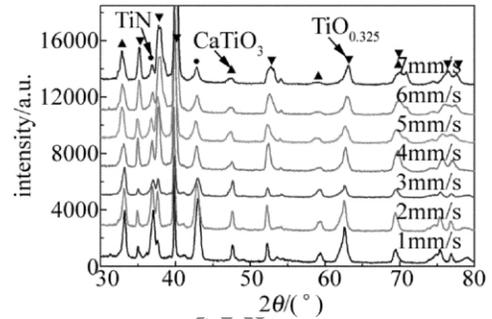


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of laser clad samples processed at different scanning speed

按图5中的扫描速率变化时, 熔覆层中的物相组成没有变化, 均含有CaTiO₃, TiN及TiO_{0.325}。利用和前面同样的计算方法, 得到了各物相的体积分数与扫描速率之间的关系曲线, 如图6所示。由图可知, 随着扫描速率的增大, 熔覆层中的CaTiO₃的体积分数呈现为先降后升再下降, 然后基本保持不变的趋势, 即扫描速率低于3mm/s时, 涂层中CaTiO₃的体积分数随扫描速率的增大先减少后增加, 在3mm/s时达到最大值, 而超过3mm/s时, CaTiO₃的体积分数随扫描速率的增大而降低, 当扫描速率超过5mm/s时, 基本保持不变, 但体积分数仍然低于3mm/s的值。

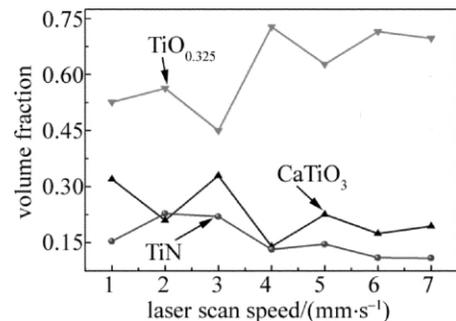


Fig. 6 Volume fraction as a function of laser scanning speed

这主要是由于扫描速率主要影响熔池凝固时间, 扫描速率增大, 则熔池凝固时间缩短, 导致熔池升温和降温的速度加快^[13], 抑制整个化学反应的充分进行。当扫描速率较低时, 激光熔池停留的时间较长, 样品表面熔池内升、降温缓慢, 延长了熔池内化学反应的时间, 使得在低速条件下, 样品的熔覆层中生成的CaTiO₃的体积分数较高。当扫描速率增大时, 激光熔池停留的时间缩短, 样品表面熔池内升、降温的速度加快, 缩短了熔池内的反应时间, 使得样品表面缺乏足够的能量致使预涂层中的粉末反应完全, 从而使熔覆层中的

CaTiO_3 的体积分数降低。从图6可知,当扫描速率达到 3mm/s 时, CaTiO_3 的物相体积分数达到最大值 0.33 。由此确定扫描速率为 3mm/s 左右较为适宜。

3.3 熔覆层显微结构

对脉冲频率 30Hz 、脉冲宽度 1ms 、离焦量 15mm 、电流强度 240A 、扫描速率 3.0mm/s 的条件下的激光熔覆样品进行线切割。对打磨、抛光、腐蚀后样品用光学电子显微镜进行金相观察。金相观察结果如图7所示。其中图7a为低倍下的熔池全貌,图7b为图7a中圈出部分的高倍图像,即熔敷层内部和结合区的高倍光学显微照片。

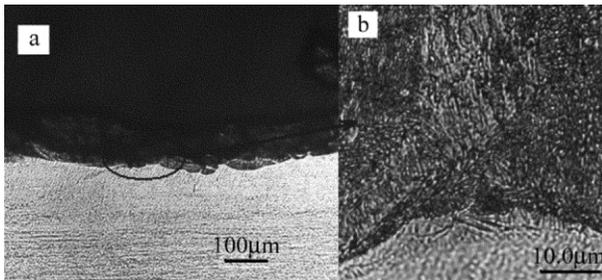


Fig. 7 a—optical microscopy images of laser cladding layer with lower magnification b—optical microscopy morphology with higher magnification in the cladding melting zone

由图可知,样品的熔池呈弧线形变化,样品熔覆层内部表现为均匀的胞晶及枝晶状组织。枝晶组织的形成主要源于激光熔池内的快速冷凝过程。在激光熔覆过程中,熔池内存在很高的温度梯度和高的冷却速度,脉冲激光的能量只能在有限的范围内产生熔池,基底起到了热量转移的作用。因此,在熔池内就会产生这种细小的枝晶。光学显微结果表明,熔覆层内以胞晶和枝晶组织为主,分布比较均匀,原位生成的陶瓷涂层与基底形成了良好的冶金结合。

4 结论

(1) 热力学计算结果表明,在激光熔池温度范围内,本实验体系中原位生成 CaTiO_3 的反应可以自发进行。

(2) X射线衍射实验结果表明,在脉冲频率为 30Hz 、脉冲宽度为 1ms 、离焦量为 15mm 的条件下,能够原位生成 CaTiO_3 陶瓷涂层的合适电流强度为 240A 、扫描速率为 3.0mm/s ,熔覆层内物相主要包括

CaTiO_3 、 TiN 及 $\text{TiO}_{0.325}$ 。

(3) 光学显微结果显示,熔覆层内为典型的胞晶和枝晶组织,分布比较均匀,原位生成的陶瓷涂层与基底之间形成了良好的冶金结合。

参考文献

- [1] WOODMAN J L, JACOBS J J, GALANTE J O, *et al.* Metal ion release from titanium-based prosthetic segmental replacements of long bones in baboons: a long-term study[J]. *Journal of Orthopaedic Research*, 1984, 1(4): 421-430.
- [2] LAUTENSCHLAGER E P, MONAGHAN P. Titanium and titanium alloys as dental materials[J]. *International Dental Journal*, 1993, 43(3): 245-253.
- [3] LI H, KHOR K A, CHEANG P. Titanium dioxide reinforced hydroxyapatite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray[J]. *Biomaterials* 2002, 23(1): 85.
- [4] ZHOU P, AKAO M. Preparation and characterization of double layered coating composed of hydroxyapatite and perovskite by thermal decomposition[J]. *Bio-medical Materials and Engineering*, 1997, 7(1): 67.
- [5] OHBA Y, WATANABE T, SAKAI E, *et al.* Coating of HAP/ CaTiO_3 multilayer on titanium substrates by hydrothermal method[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1999, 107(10): 907-912.
- [6] KACIULIS S, MATTOGNO G, PANDOLFI L, *et al.* XPS study of apatite-based coatings prepared by sol-gel technique[J]. *Applied Surface Science*, 1999, 151(1/2): 1-5.
- [7] CORENO J, CORENO O. Evaluation of calcium titanate as apatite growth promoter[J]. *Journal of Biomedical Materials Research* 2005, A75(2): 478.
- [8] MANSO M, LANGLET M, MARTINEZ-DUART J M. Testing sol-gel CaTiO_3 coatings for biocompatible applications[J]. *Materials Science and Engineering* 2003, C23(3): 447-450.
- [9] CHENG S Y. Laser synthesis and processing of materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press 2006: 78-80 (in Chinese).
- [10] YANG Y L, YAO W M, LIU J B, *et al.* Thermodynamical and technological studies on in-situ self-generating Ti(C,N) ceramic coating via laser cladding[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science Edition)* 2010, 31(8): 1165-1169 (in Chinese).
- [11] LIN Ch X. Mineral and related chemical thermodynamics data handbook[M]. Beijing: Science Press, 1985: 79 (in Chinese).
- [12] DU B, PAITAL S R, DAHOTRE N B. Phase constituents and microstructure of laser synthesized TiB_2 -TiC reinforced composite coating on steel[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59(10): 1147-1150.
- [13] GAO B, YAN X D, WANG Zh Y, *et al.* Influence of technologic parameter matching on laser solid forming properties of Ti-Zr alloy for oral prosthesis[J]. *Journal of the Fourth Military Medical University*, 2005, 26(21): 1927-1929 (in Chinese).