

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.03.007

$Y_2O_3-CeO_2$ 稀土氧化物对激光熔覆生物陶瓷涂层中 HA 的影响^{*}

蒋海兵, 刘其斌, 张玲琰

(贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘 要: 为降低激光熔覆过程中基材与生物陶瓷涂层之间的热应力, 提高涂层与基材的结合强度, 选用宽带激光熔覆方法, 在 TC4 合金表面制备一层含 HA 和 β -TCP 的梯度活性生物陶瓷涂层。通过金相显微镜、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)对在体外模拟体液中浸泡 14 d 后的涂层进行形貌和相组成的研究。结果表明: 当 Y_2O_3 质量分数为 0.6%, CeO_2 质量分数分别为 0%, 0.2%, 0.4% 和 0.6% 时, 生物陶瓷涂层在 SBF 中浸泡 14 d 后, 基材与涂层之间呈良好的冶金结合; 涂层表面都有白色球状颗粒生成; 且涂层当中 HA 的生成量各不相同。当 CeO_2 质量分数为 0% 时几乎不生成 HA, 为 0.2% 时 HA 的生成量最大, 而后随着 CeO_2 的含量增加 HA 生成量减少。说明当 Y_2O_3 质量分数为 0.6%, CeO_2 的含量为 0.2% 时, 生物陶瓷涂层具有较好的生物活性。

关键词: 稀土氧化物; 羟基磷灰石; 激光熔覆; 生物陶瓷涂层

中图分类号: TG174.44 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)03-0038-05

Effect of Rare Earth Oxide $Y_2O_3-CeO_2$ on HA in Laser Cladding Bioceramic Coating

JIANG Hai-bing, LIU Qi-bin, ZHANG Ling-yan

(College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025)

Abstract: To reduce the thermal stress between the substrate and the bioceramic coating and improve the bonding strength of the coating and the substrate during the laser cladding process, a gradient of bioceramic coating with HA and β -TCP was prepared on the surface of TC4 alloy by using broadband laser cladding method in the experiment. The coating morphologies and phase structural were studied by metallographic microscope, scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). When the mass fraction of Y_2O_3 is 0.6%, and the mass fraction of CeO_2 is set to 0%, 0.2%, 0.4%, and 0.6%, bioceramic coating with different rare earth contents after soaked in SBF 14 days show a good metallurgical bond between the substrate and the coating; white spherical particles from on the surface of the coating; and the formation of HA in coatings is different, and almost no HA at the content of 0%. With the mass fraction of CeO_2 up to 0.2%, the formation of HA reached the maximum. However, when the content of CeO_2 is 0.4%, the formation goes down gradually, and becomes the lowest at 0.6%. That is to say, when the mass fraction of Y_2O_3 is 0.6%, CeO_2 is 0.2%, the bioceramic coating having a good bioactivity.

Key words: rare earth oxide; hydroxyapatite (HA); laser cladding; bioceramic coating

收稿日期: 2014-01-18; 修回日期: 2014-04-23; 基金项目: * 国家自然科学基金(50961003)

作者简介: 蒋海兵(1988-), 男(汉), 四川遂宁人, 硕士生; 研究方向: 生物陶瓷

网络出版日期: 2014-05-12 15:35; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140512.1535.002.html>

引文格式: 蒋海兵, 刘其斌, 张玲琰. $Y_2O_3-CeO_2$ 稀土氧化物对激光熔覆生物陶瓷涂层中 HA 的影响 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(3): 38-42.

0 引言

羟基磷灰石($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$,简称 HA)是人和动物骨骼的主要无机成分,它含有人体组织必需的钙、磷元素,具有优良的生物活性和生物相容性,是一种重要的陶瓷材料^[1]。但在实际应用中发现,由于 HA 陶瓷的脆性大、韧性差、强度低,限制了它在人体负重部位的使用。因此,将 HA 和力学性能、生物学性能优良的材料(如纯钛或钛合金)涂覆在一起,即可综合利用两者的优点^[2-5]加以利用。宽带激光熔覆法在生物陶瓷涂层制备中除了加热快、能与基材之间形成冶金结合等优点外,还有快速冷却的缺点,在熔覆过程中易产生非晶相和夹杂相,这将影响生物活性陶瓷涂层的生物学及力学性能^[6-7]。因此,对陶瓷涂层进行有效的处理以改善和提高其性能是非常必要的^[8-9]。刘其斌课题组利用不同单一稀土氧化物在钛合金表面制备了一层生物活性和相容性较好的生物梯度陶瓷,实现了生物陶瓷与钛合金的良好结合。而大量地试验结果与应用也已经证明,稀土氧化物作为良好地稳定剂和烧结助剂加入到不同的陶瓷中,能够极大地优化某些结构陶瓷的强度与韧性^[10-11]。但目前对单一稀土氧化物的研究很多,对两种稀土氧化物混合以及两者之间的相互作用研究尚未见报导。因此,文中采用激光熔覆方法,在钛合金表面制备一层添加两种稀土氧化物的生物陶瓷涂层,来研究稀土氧化物混合对梯度生物陶瓷的影响。

1 材料和方法

1.1 材料

基材选用医用钛合金 Ti-6Al-4V(TC4),它具有比强度高、耐腐蚀性好、弹性模量低等优点。合金粉末为 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $CaCO_3$ 、 CeO_2 、 Y_2O_3 (均为分析纯)和 $45 \sim 50 \mu m$ Ti 粉。在羟基磷灰石中 Ca:P 为 1.67,即合成 HA 的 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 和 $CaCO_3$ 的质量比应为 72% $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 和 28% $CaCO_3$ 。但考虑到高能量激光熔覆过程中 Ca、P 存在烧损,特别是 P 的烧损更严重,故用 Ca:P 为 1.5 进行试验。即实际使用量为 78% $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 和 22% $CaCO_3$ 。

课题组之前研究中已经探讨了单一稀土对激光熔覆生物陶瓷涂层形貌与相组成的影响,发现当 Y_2O_3 质量分数为 0.6%,或者 CeO_2 质量分

数为 0.4% 时,HA 的生成量与生物活性都较好^[12-13]。因此文中控制 Y_2O_3 的质量分数为 0.6% 不变,将 CeO_2 质量分数分别为 0%、0.2%、0.4%、0.6% 做两种稀土氧化物混合掺杂试验,来研究混合稀土氧化物对梯度生物陶瓷的影响。

1.2 制备方法

由于基材与涂层粉末之间的热膨胀系数相差过大,故文中采用梯度材料的设计思想,将涂层成分设计为 3 个梯度层(如表 1),以降低基材与涂层在界面的热应力,增强界面结合强度。采用预置涂层法将梯度涂层粉末与有机粘合剂均匀混合后涂覆在钛合金上,每层的涂覆厚度大约为 0.4 mm 左右。宽带激光熔覆试验采用 TJ-HL-5000 型 5 kW 横流 CO_2 激光器及 TJ-LAMP 五坐标三轴联动加工机床。宽带激光熔覆工艺参数定为:输出功率 1.8 kW,扫描速度 180 mm/min,光斑尺寸 12 mm \times 2 mm。将熔覆 3 层的梯度材料经线切割切为 10 mm \times 10 mm \times 2 mm 的薄片,并放置在装有 SBF(Simulated body fluid,简称 SBF)溶液的锥形瓶中浸泡 14 d。为了保证 SBF 中各种离子浓度基本稳定,溶液每天定期更换一次(置于 37 $^\circ C$ 恒温生化培养箱中)。其中试验采用的模拟体液溶液配制与 Kokubo^[14]等研制的 SBF 相同,其各种无机离子浓度及缓冲能力与人体血浆基本相似。

表 1 不同梯度涂层的成分设计(质量分数/%)

Table 1 Compositional design of gradient coating ($\omega/\%$)

Composition	First	Second	Third
$78\%CaHPO_4 \cdot 2H_2O + 22\%CaCO_3$ $+ 0.6\%Y_2O_3 + x\%CeO_2$	30	70	100
Ti powder	70	30	0

Note: The mass percentage of rare earth oxides as a percentage of the total mass of $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ and $CaCO_3$

1.3 性能表征

通过 OLYMPUS PMG-3 型金相显微镜进行基材与生物陶瓷涂层的结合界面观察。用 JSM-6360 LV 型扫描电子显微镜(带能谱分析仪)观察浸泡后涂层表面形貌变化并分析微区成分。用 DEMAX-200L 型 X 衍射全自动测试仪进行生物陶瓷涂层的物相分析。

2 结果与分析

2.1 陶瓷涂层的表面形貌

生物陶瓷在 SBF 溶液中浸泡,表面会生成类骨羟基磷灰石,其生成量的多少和生成速度的快慢是评价材料生物活性的一种有效方法。图 1 给出了不同稀土含量的生物陶瓷涂层在 SBF 中浸泡 14 d 后的表面形貌。从图中可以看出,在未加 CeO_2 的情况下,涂层表面出现了一些尺寸很小但大小不同的白色球状颗粒,且存在大片的黑色和灰色区域。添加 CeO_2 质量分数为 0.2% 时,白色颗粒比未添加 CeO_2 时的尺寸变大、数量变多,说明两种混合稀土氧化物比单一稀土氧化物促进白色颗粒在涂层表面的形成能力要好。而当 CeO_2 质量分数达到 0.4% 时,颗粒的数量有所增加,大小也趋于一致,但是涂层表面颗粒开始出现裂纹,导致涂层结构不够致密。增加到 0.6% 以后,在裂纹的基础上甚至出现了一部分

孔洞。这就表示,当 CeO_2 添加量达到一定值后,继续添加反而会影响涂层的结构与性能。对图 1(b) 中的白色颗粒进行微区能谱分析(见图 2)发现,其主要元素为 Ca、P,且有少量的 Ti 存在。而出现 Ti 的特征峰,可能是钛合金基材或第一、第二梯度层中的 Ti 粉在高温下扩散的结果,Ti 扩散进入涂层与基体的界面区,有利于金属基体与涂层之间形成微区冶金化学结合,提高涂层与钛合金基体的结合强度^[15]。而经计算颗粒中 Ca 与 P 的比值达到 1.41,与之前设定的 1.5 相近,表明其成分与 HA 的成分很接近。

由此可见,两种稀土氧化物混合与添加单一稀土氧化物 Y_2O_3 相比,能够极大的改变涂层的组织和形貌。当 CeO_2 质量分数为 0.2% 时,能够促进涂层表面生成类骨羟基磷灰石的白色颗粒,而当 CeO_2 添加量达到一定值后,继续添加 CeO_2 反而会在涂层表面形成裂纹和空洞,影响涂层的结构与性能。

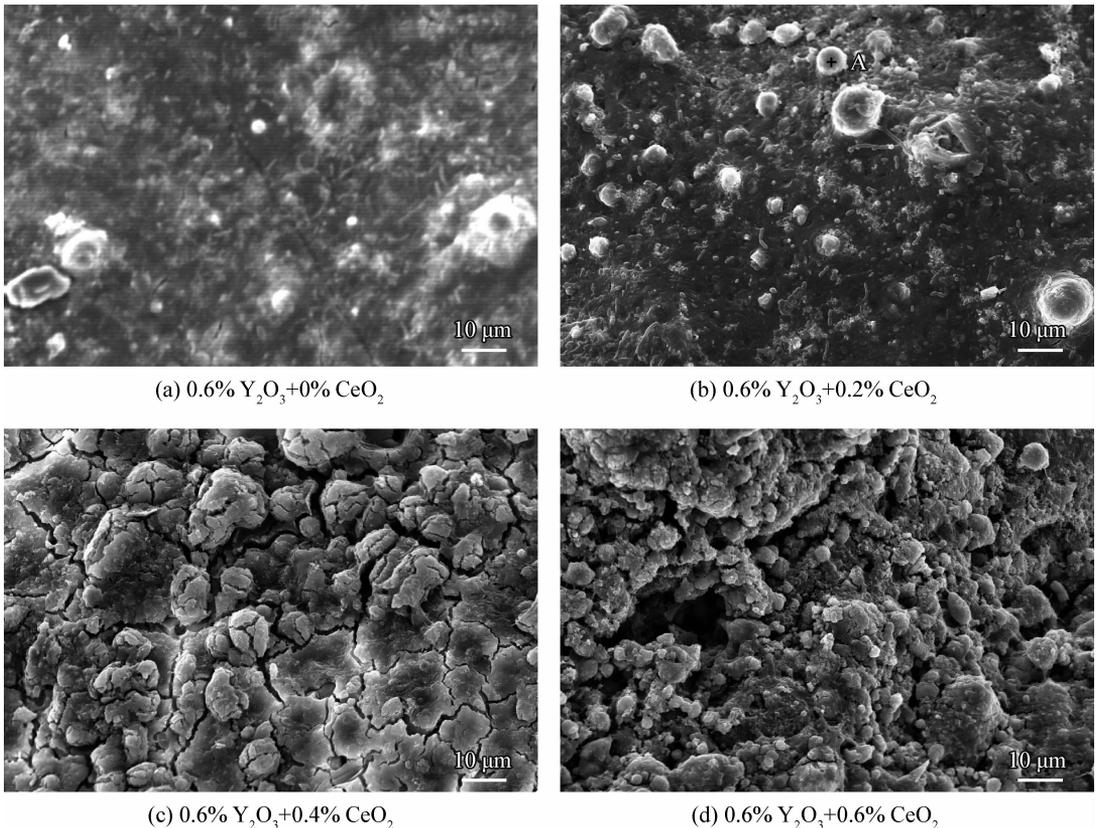


图 1 不同稀土含量的陶瓷涂层在 SBF 中浸泡 14 d 后的表面形貌

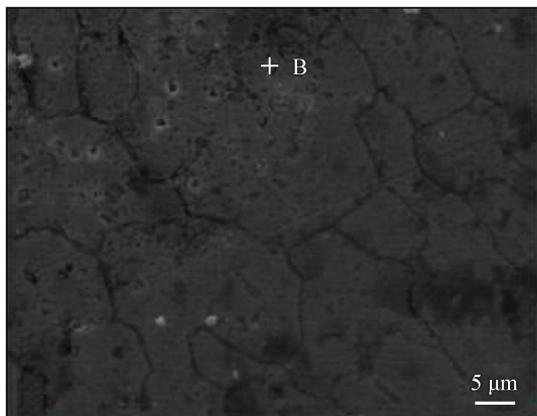
Fig. 1 Surface morphologies of different rare earth contents of bioceramic coating after soaked in SBF for 14 days

2.2 梯度生物陶瓷涂层的截面形貌

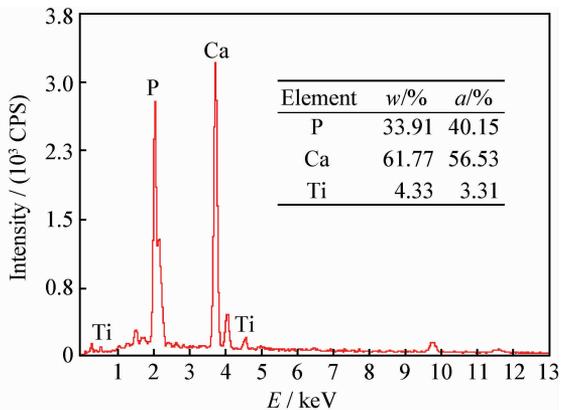
金相显微镜观察发现,基材与涂覆层之间实

现良好的冶金结合,出现明显的 3 层区域,即基材、合金化层和生物陶瓷层。图 3 为 Y_2O_3 质量

分数为 0.6%、 CeO_2 质量分数为 0.2% 时,梯度生物陶瓷涂层的截面形貌,从图中可以看出,各层之间没有明显地裂纹、气孔等缺陷,结合良好。



(a) Magnification of point A in Fig. 1(b)



(b) EDS analysis of point B in Fig. 2(a)

图 2 白色颗粒的表面形貌及 EDS 图谱分析

Fig. 2 Surface morphology and EDS analysis of white particle

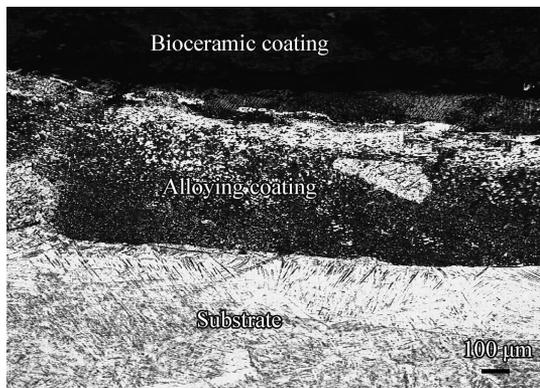


图 3 梯度陶瓷涂层的截面形貌

Fig. 3 Cross section morphology of gradient bioceramic coating

2.3 生物陶瓷涂层的相结构

图 4 为不同稀土含量生物陶瓷涂层的 X 射线衍射图谱。由图可知在生物陶瓷涂层中主要含有 $CaTiO_3$ 、 β -TCP 和 HA 相(图中箭头所指位置为 HA 的最强峰衍射位置)。而 HA 和 β -TCP 是具有生物活性的钙磷陶瓷,这说明混合稀土氧化物在激光熔覆的作用下能够催化合成 HA 与 β -TCP。 $CaTiO_3$ 的存在则可以提高涂层的韧性,降低硬度。从图 4 可以看出,当未添加 CeO_2 时,涂层存在少量的 HA 和较多的 β -TCP。当含量升到 0.2% 时,出现了 HA 的最大衍射峰,说明生成 HA 的量达到最大,但 β -TCP 的含量却降低。随着 CeO_2 含量的继续增大,HA 的衍射强度逐渐

降低,当添加 0.6% 时,几乎没有 HA 的出现。

此外,随着 CeO_2 质量分数的变化, $CaTiO_3$ 的量也在变化。当未添加 CeO_2 时, $CaTiO_3$ 的量达到最大值,和其它组有很大不同。随着 CeO_2 质量分数增加, $CaTiO_3$ 量逐渐降低。这说明混合两种稀土能对生物陶瓷涂层的物相组成有明显地影响。

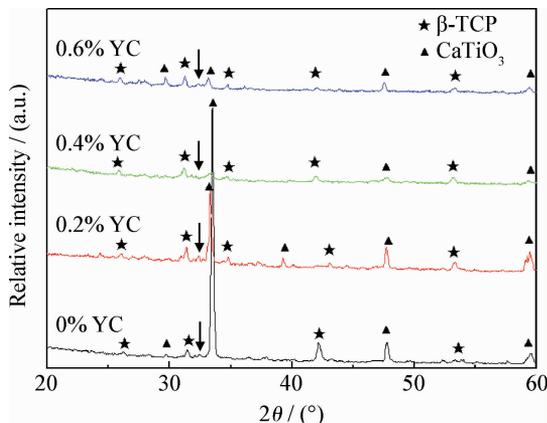


图 4 不同稀土含量的生物陶瓷涂层的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of bioceramic coating with different rare earth oxide contents

3 结论

(1) 不同含量的混合稀土氧化物都能与基材良好的结合,形成基材、合金化层和陶瓷层。

(2) 不同混合稀土含量的生物陶瓷涂层在 SBF 中浸泡 14 d 后, 涂层表面都有白色颗粒生成。两种稀土氧化物混合与添加单一稀土氧化物 Y_2O_3 相比, 能够极大地改变涂层的组织和形貌。当 CeO_2 质量分数为 0% 和 0.2% 时, 表面存在黑色区域, 颗粒较小; 当质量分数增加为 0.4% 和 0.6% 时, 颗粒长大, 且大小均匀, 但涂层表面出现裂纹和孔洞, 涂层结构不致密。

(3) 不同含量的混合稀土氧化物都能促进形成 HA 和 β -TCP, CeO_2 的加入会使涂层中的物相发生变化。且当 Y_2O_3 质量分数为 0.6%, CeO_2 质量分数为 0.2% 时, 生成 HA 的量达到最大, 涂层具有较好的生物活性。

参考文献

- [1] 刘栋, 刘其斌. 宽带激光熔覆生物陶瓷梯度涂层及其生物活性 [J]. 红外与激光工程, 2010, 39(4): 741-744.
- [2] 俞耀庭, 张兴栋. 生物医用材料 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.
- [3] FuruZono T, Walsh D, Sato K, et al. Effect of reaction temperature on the morphology and size of hydroxyapatite antiparticle in an emulsion system [J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(1): 111-114.
- [4] 张玉军, 尹衍生, 王迎军. 羟基磷灰石及其复合生物陶瓷材料的研究进展 [J]. 生物医学工程杂志, 1999, 16: 37-39.
- [5] 崔爱永, 胡芳友, 张忠文, 等. 钛合金表面激光熔覆修复技术 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(2): 61-64.
- [6] 刘其斌. 激光加工技术及其应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社.

- [7] 王燕华, 徐德奎, 崔立山. 激光制备金属/陶瓷复合层中的陶瓷相及作用机理 [J]. 中国表面工程, 1998, 4(11): 29-33.
- [8] 汪震, 刘其斌, 肖明, 等. 碱液环境中宽带激光熔覆稀土活性生物梯度陶瓷涂层的电极化后处理研究 [J]. 材料热处理学报, 2011, 10: 124-128.
- [9] 牛伟, 孙荣禄. 钛合金激光熔覆的研究现状与发展趋势 [J]. 材料导报, 2006, 20(7): 58-60.
- [10] 唐志阳. 稀土氧化物在陶瓷中的应用 [J]. 山东陶瓷, 2005, 28(2): 16-19.
- [11] 马运哲, 董世运, 徐滨士, 等. CeO_2 对激光熔覆 Ni 基合金涂层组织与性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(1): 7-11.
- [12] 张亚平, 高嘉诚, 文静. Y_2O_3 对激光涂敷生物陶瓷涂层的影响 [J]. 金属热处理, 1999, 10: 9-11.
- [13] 樊丁, 李秀坤, 郑敏, 等. CeO_2 对激光熔覆生物陶瓷涂层组织形貌的影响 [J]. 兰州理工大学学报, 2007, 33(6): 14-17.
- [14] Kokubo T, Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? [J]. Biomaterials, 2006, 27(15): 2907-15.
- [15] 宁成云, 王迎军, 陈晓峰, 等. 梯度结构羟基磷灰石生物活性涂层的性能 [J]. 材料研究学报, 2006, 20(1): 69-72.

作者地址: 贵州省贵阳市花溪区

550025

贵州大学材料与冶金学院

Tel: (0851) 3627 995

E-mail: qbliu2@263.net

(责任编辑: 常青)

• 学术动态 •

2014 年绿色制造国际论坛在张家港顺利召开

“2014 年绿色制造国际论坛”于 2014 年 5 月 28-30 日在江苏省张家港市成功举行。会议由绿色制造产业技术创新战略联盟、中国机械工程学会、英国机械工程师学会、美国机械工程师学会和香港安乐工程集团联合举办, 主题为“绿色制造 全球共识”。

会议分为大会报告和分论坛两部分。其中, 大会报告邀请了国内外数十名绿色制造领域的知名专家学者和企业界代表, 共同交流了绿色制造领域最新研究成果, 探讨了绿色制造领域的热点问题, 分析了绿色制造技术的发展形势。分论坛分别是绿色设计与评价、绿色制造工艺、能量效率评价与提升、装备与部件再制造、废旧电子电器产品资源化利用和绿色制造技术标准, 围绕着绿色制造的 6 个方面进行了深入的交流。会议最后, 由论坛主席中国机械工程学会宋天虎监事长对整个会议进行了总结。

此次会议具有较强的前瞻性、创新性、应用性以及国际性, 从综合、技术等多方面为全球可持续发展提供了依据。

(本刊编辑部 供稿)