

羟基磷灰石功能梯度材料的激光涂层 及材料性能研究*

贾毅恩, 陈 凯*

(杭州电子科技大学 机械工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 针对将羟基磷灰石涂覆在钛合金基底表面的问题, 将三层具有不同配比的羟基磷灰石和纯钛混合物预敷在钛合金表面, 利用激光覆熔法依次对预敷层进行扫描, 形成了具有梯度结构的羟基磷灰石复合材料。通过实验分析了复合材料的微观材料结构、机械性能及生物相容性, 并分析了激光工艺参数对复合涂层材料性能的影响。研究表明, 羟基磷灰石功能梯度材料的激光涂层具有良好的粘附性, 且具有生物相容性。

关键词: 激光; 羟基磷灰石; 涂层; 功能梯度材料

中图分类号: TH11; TH145.9; R318.08

文献标志码: A

文章编号: 1001-4551(2011)03-0292-04

Laser coating of functionally gradient HAp on Ti substrate and its material properties

JIA Yi-en, CHEN Kai

(School of Mechanical Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Aiming at making HA powder coated on Titanium, three layers of different HA and pure Ti mixture were coated on Titanium alloy to make a functionally graded composite material by the method of laser cladding. The material properties of the coated composite were investigated and the effect of processing conditions on microstructure and stabilization of the coatings were generalized. The results show that the laser coating of functionally gradient HAp on Ti substrate is good adhesion and biocompatibility.

Key words: laser; hydroxyapatite; coating; graded composite material

0 引 言

生物活性材料是一类能在材料界面上诱发出特殊生物反应的材料。生物活性材料有很好的生物相容性, 植入人体后可以和人体肌肉组织牢固地结合。现在承力部位使用最多的硬组织替换材料是生物医用金属—钛合金(Ti-6Al-4V)。然而钛合金没有生物活性, 与人的相容性较差。羟基磷灰石(hydroxyapatite, 简称 HA)是一种生物活性材料, 其分子式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 有很好的生物活性和生物相容性^[1], 它已经被应用在牙齿治疗和整形外科当中。羟基磷灰石的晶体结构为密排 6 方, 化学成分与生物骨

组织中的磷酸钙无机物类似, 它能与骨组织形成强的化学连接, 组织细胞易于在其表面生长, 被认为是目前生物相容性最好的生物陶瓷之一, 因而引起了生物医学材料研究者的广泛兴趣。

虽然羟基磷灰石具有显著的生物相容性, 但是它的陶瓷性能, 特别是低强度、低抗击性和脆性制约了羟基磷灰石作为整体材料的应用。而钛合金恰好弥补了这一缺陷, 利用其高强度和高韧性特点, 该类材料已被广泛应用于矫形外科手术, 甚至包括心脏植入性支架、起搏器和瓣膜等^[2-3]。但是, 钛合金材料的骨质黏附性很差, 常常会出现人工关节或其他假体的无菌性松动现象。钛合金羟基磷灰石涂层材料在具备金属材料的

收稿日期: 2010-09-09

基金项目: 浙江省科技计划资助项目(2008C31001)

作者简介: 贾毅恩(1985-), 男, 河北石家庄人, 主要从事医用器械方面的研究。E-mail: jiyien@163.com

通信联系人: 陈 凯, 男, 副教授, 硕士生导师。E-mail: kchen@hdu.edu.cn

高强度和高韧性的同时,也具备羟基磷灰石的良好生物活性^[4-5]。

目前常用的钛合金羟基磷灰石涂层工艺有离子束溅射喷涂法^[6]、涂覆-烧结法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、电化学反应法^[9]、等离子喷涂法^[10-11]及激光烧结覆熔法^[12]等。其中激光涂层工艺由于其容易控制和操作简单等优点,正在日益引起关注。目前商业上制备钛合金羟基磷灰石涂层的方法都存在着涂层材料与基体材料的明显分界,这在很大程度上降低了材料的强度,因为不同材料的机械性能和热扩散系数之间的差异会引起涂层材料与基底材料之间的应力集中。而解决该问题的方法之一是形成 HA 的功能梯度,这样一方面可以增加表面的生物活性,另一方面可以消除涂层材料与基体材料之间的应力集中,增强涂层材料的机械性能。

本研究主要探讨了羟基磷灰石功能梯度材料的激光涂层及性能研究。

1 复合材料的激光制备

利用激光表面工程技术,在钛合金基底表面预敷混合粉末涂层,混合粉末包括 HA、Ti,然后用 Nd-YAG 激光对预敷的混合粉末进行扫描。HA 粉末陷入由 Ti 熔融形成的激光熔融区。HA 的密度可由混合粉末中的 HA 粉末密度来控制。在红外线范围,金属对激光的吸收是最高的,HA 相对红外光几乎是透明的,因此激光能透过 HA 粉末对 Ti 粉末和基底进行加热。钛金属粉末由于热膨胀系数较低,与 HA 的涂层粉体混合,能够制备与基体结合强度接近、热应力较小的涂层材料。其他可以混合配比的材料有:二氧化钛、部分稳定二氧化锆、生物玻璃等粉末。通过材料的梯度设计制备梯度复合涂层,是提高界面结合强度的一个有效途径,这种方法要求底层材料与基体材料结合强度较高,且热膨胀系数介于 HA 与基体材料之间,表面涂层有良好的生物活性和化学稳定性并与底层材料有较高的结合强度。这种梯度的涂层设计同时也消除了由于材料和密度突然变化引起的应力集中。

采用激光覆熔法进行 HA 功能梯度材料涂层,其装置如图 1 所示。先将 HA 粉末和纯钛粉末按一定比例混合。用丙酮作为溶解液将基体材料擦洗后,混合粉末用蛋白粘合剂敷设在基体材料表面(Ti_6Al_4V),干燥后,在基体材料表面形成预敷层。然后用 100 W Nd:YAG 的红外连续激光(1 046 nm 波长)对敷设层进行扫描。由于 HA 对 Nd:YAG 的红外激光的吸收率很低,激光透过 HA 粉末熔化钛基金属,并在金属表面

形成很薄的熔化层,该熔化层将吸入 HA 粉末,使得形成的涂层 HA 密度由外向里递减,而钛基金属密度则由里向外递减。在涂层过程中通过吹送保护气体来消除氧化现象。在激光的快速扫描过程中,基体材料被扫描时的温度控制在刚刚达到其熔点(约为 1 600 °C),并用惰性气体(氩气)不断在材料表面吹送,以防止材料在覆融过程中氧化。

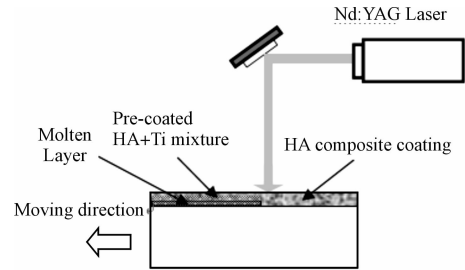


图 1 激光覆熔法进行 HA 涂层的工艺装置

以上过程按 HA 与 Ti 粉末的不同混合率进行,HA 与 Ti 粉末的混合率分别为:100Wt. - % Ti;50Wt. - % HA 和 50Wt. - % Ti;80% Wt. - HA 和 20Wt. - % Ti (预敷顺序为由基底到表面)。第 1 层纯 Ti 粉末层和第 2 层 Ti 和 HA 粉末的厚度大约为 17 μm ,最外层粉末的厚度大约为 6 μm 。

将涂好的样品放在 JOEL (JSM6360) 扫描电子显微镜下观察,在工作电压为 15 kV 的条件下观察样品的表面和横断面的形态。在进行扫描电镜观察之前,样品表面用碳吸收表面的电子,尽可能减少样品表面电子对观察结果的影响。用 Dmax-RB X 射线衍射仪对涂层进行成分分析,使用 Cu 为靶材,工作电压为 40 kV,工作电流为 150 mA。使用 APEX MH-2 微米压痕仪测试复合涂层表面的硬度。最后,在样品表面培养 MG63 成骨细胞,用此测试混合材料的生物学性能。

2 复合材料的形貌特征以及涂层的物相分析

2.1 表面及剖面 SEM 分析

用 SEM 对样品进行表面形貌观测,其结果如图 2 所示。涂层的表面主要由疏松的孔状颗粒和紧密的圆柱状颗粒组成。形成涂层表面大颗粒和孔状结构的原因是在融覆过程中温度较高。最近的研究显示,孔状结构有利于组织在其上的生长,也就是提高了涂层的粘附性。然而疏松的孔状结构的机械性能较弱,很容易从基底脱落。涂层表面能谱分析结果如图 3 所示,从图 3 (EDS,能谱分析)可知,涂层表面的 Ca/P 大约为 1.83,这一数字与 HA 的 Ca/P(1.66)相差不大。说

明涂层表面全部是 HA 以及 HA 分解的产物。

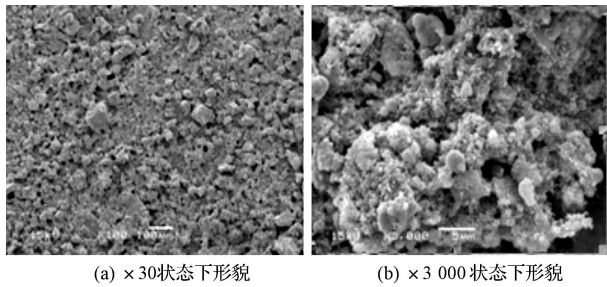


图 2 涂层表面 SEM 组织形貌

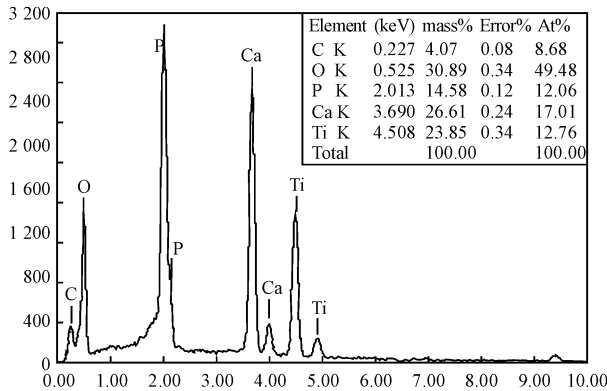


图 3 涂层表面能谱分析

扫描电子显微镜下样品的剖面图如图 4 所示,它显示了纯 Ti 层可很好地与基底融为一体。在纯 Ti 层上面,第 2、3 层之间没有明显的分界,而涂层表面疏松的孔状结构是清晰可见的。在纯 Ti 层与 Ti 和 HA 的混合层之间有一个分界面,分界面周围有细小的裂纹,说明激光熔覆处理过程在没有优化的条件下进行。

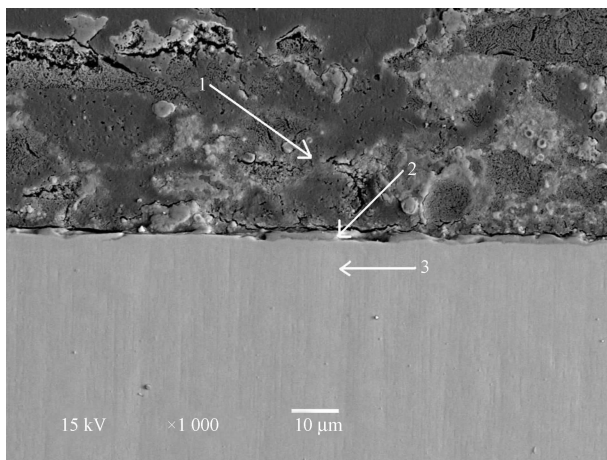


图 4 涂层剖面图

2.2 复合材料 X 射线衍射分析

涂层的 X 射线衍射图谱如图 5 所示,从图中可以看出,涂层包含有原来的成分 HA 和 Ti 以及从 HA 中分解出来的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 CaO。其中 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 具有良好的生物活性和生物相容性。

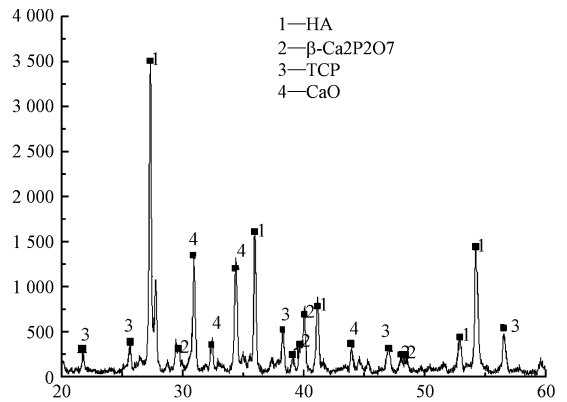
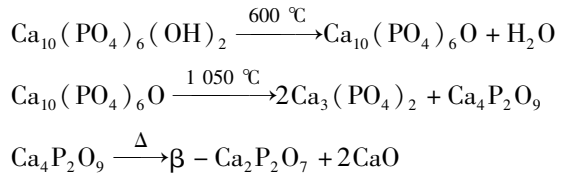


图 5 涂层的 X 射线衍射图谱

经研究发现经 HA 分解的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP) 具有更好的生物活性和生物相容性。HA 分解过程如下:



3 复合材料表面硬度测试

涂层的表面硬度测试图如图 6 所示。硬度数据体现了表面涂层的机械性能。图中显示了涂层表面 4 个点的硬度。从图中可以看出,复合涂层的硬度沿着深度方向,总体呈现逐渐变小的趋势。这是因为在复合涂层中,随着深度的增加,HA 的密度减小。涂层硬度在离表面 5 μm 左右呈现较大的下降,说明在此之前 HA 的密度较大呈主导地位,为涂层第 1 层结构。涂层硬度随后逐渐减小,HA 的密度减小而 Ti 的密度上升,第 2 层和第 3 层没有明显的分界,这也与观测到的剖面结构相吻合。

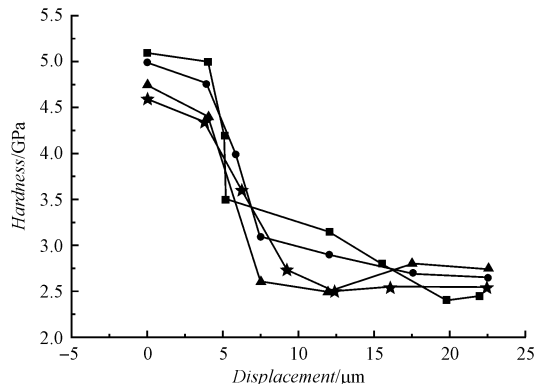


图 6 涂层表面的硬度测试

4 复合材料的生物性能测试分析

将氧乙烷消毒后的多层 HA/Ti 复合材料样品 (5 mm \times 5 mm \times 2 mm) 用于细胞粘附测定,以钛合金

同样大小样品为对照。取 96 孔培养板,在孔培养板内放入备用的样品($n=5$)。MG63 成骨细胞悬液以 4×10^4 个/ml 密度接种于含有样品培养板中,每孔加入细胞悬液 100 μl ,对照组加入相同数量的细胞悬液和培养基。然后置于培养箱中孵育,常规培养。分别于接种后 1、4、7 d 进行 MTT 检测。将样品从培养孔中取出,在 PBS 液中轻轻清洗 3 次,置于新的培养板中,每孔加入培养液 100 μl 以及 MTT 20 μl ,培养箱中继续培养 4 h,然后弃去培养液,每孔加入二甲亚砜 150 μl ,摇床上振荡 30 min,选择 490 nm 波长用分光光度计测定各孔光密度值(OD),每组测量 5 孔。显微镜下细胞观察图如图 7 所示。从图中很容易看到,带有涂层的样品表面有细胞粘附在上面,而钛合金板上则有极少的细胞粘附在上面。且带有混合涂层的样品的细胞粘附性要远高于钛合金板的细胞粘附性,说明 HA/Ti 复合材料具有生物兼容性。

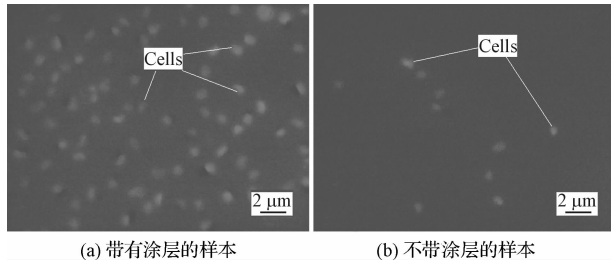


图 7 粘附在样本上的细胞图像

5 结束语

研究表明,复合涂层包括 3 部分,与基底相连的一层为纯 Ti 层,另外两层为 HA 与 Ti 的混合层,这样就构成了 HA 在 Ti 合金上的梯度涂层。通过扫描电子显微镜形态学观察可知,两个 HA 与 Ti 的混合涂层(一层为 50% HA 和 50% Ti,一层为 80% HA 与 20% Ti)在经过激光处理之后已紧密融合在一起。而且,在扫描电镜下发现,具有孔状结构的非结晶表面有细小的裂纹,样品的横截面上同样有这样细小的裂纹。表面疏松的孔状结构以及裂纹表明 HA 并没有完全结晶化,说明在激光处理的过程中温度没有被很好地控制。化学分析结果表明在激光处理过程中,部分 HA 分解成了磷酸三钙。涂层表面硬度测试结果显示,复合材料的硬度沿深度方向,在起始段有突然下降,随后逐渐减小,这说明涂层第一层较为明显,而二、三层中 HA 嵌入到 Ti 基底中,表明涂层具有良好的粘附性。最后,初步成骨细胞培养和粘附试验证明带有涂层的样品具有生物兼容性。

参考文献(References):

- [1] 张 钊,赵玉涛,林东洋,等. 射频磁控溅射技术制备羟基磷灰石生物涂层及其微结构[J]. 硅酸盐学报,2004(32):849-853.
- [2] 陈传忠,王佃刚,徐 萍,等. 激光熔覆 HA 生物陶瓷梯度涂层的微观组织结构[J]. 中国激光,2004,31(8):1021-1024.
- [3] 王迎春,李飞群,李延民,等. 激光熔覆原位合成制备生物陶瓷涂层[J]. 激光技术,2004(28):572-574.
- [4] BLACK J. Biological Performance of Materials[M]. 3rd ed. R, Marcel Dekker, New York,1999:444.
- [5] KOKUBO T, KIM H M, KAWASHITA M. Novel bioactive materials with different mechanical properties[J]. **Biomaterials**,2003,24(13):2161-2175.
- [6] ONG J L, LUCAS L C. Post-deposition heat treatments for ion beam sputter deposited calcium phosphate coatings[J]. **Biomaterials**,1994,15(5):337-341.
- [7] LI T, LEE J, KOBAYASHI T, et al. Hydroxyapatite coating by dipping method, and bone bonding strength[J]. **Material Science: Materials in Medicine**,1996(7):355-357.
- [8] WANG D G, CHESN C Z, TING H, et al. Hydroxyapatite coating on Ti6Al4V alloy by a sol-gel method[J]. **Materials Science: Materials in Medicine**,2008,19(6):2281-2286.
- [9] ALBAYRAK, EL-ATWANI O, ALTINTAS S. Hydroxyapatite coating on titanium substrate by electrophoretic deposition method: effects of titanium dioxide inner layer on adhesion strength and hydroxyapatite decomposition[J]. **Surface & Coatings Technology**,2008,202(11):2482-2487.
- [10] YANG Sen, XING Wen, ZHENG Xue-bin, et al. Adhesion strength of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on laser gas-nitrided pure titanium[J]. **Surface & Coatings Technology**,2009,203(20-21):3116-3122.
- [11] CHENG G J, PIRZADA D, CAI M, et al. Bandyopadhyay, Bioceramic coating of hydroxyapatite on titanium substrate with Nd-YAG laser[J]. **Material Science & Engineering C**,2005(25):541-547.
- [12] TOMASZEK R, PAWLOWSKI L, GENGEMBRE L. Microstructure of suspension plasma sprayed multilayer coatings of hydroxyapatite and titanium oxide[J]. **Surface and Coatings Technology**,2007,201(16-17):7432-7440.