

激光熔覆稀土磷酸钙陶瓷涂层及其在生理盐水中的降解行为

朱益志¹, 刘其斌^{1,2}, 徐鹏¹, 白杨¹, 姚利兰¹, 姜晶晶¹

(1. 贵州大学, 贵州 贵阳 550025)

(2. 贵州省材料结构与强度重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 利用激光熔覆技术, 在医用钛合金表面制备梯度稀土磷酸钙复合陶瓷涂层。采用 OM、XRD、SEM、iCP-MS 分别对涂层的界面结合、物相组成、显微形貌、离子溶出进行考察。结果表明: 经过激光熔覆后, 能够在钛合金表面得到富含 HA 和 β -TCP 的梯度磷酸钙陶瓷涂层, 且涂层分为基材、合金化层、陶瓷层 3 个层次, 各层间界面结合良好; 磷酸钙陶瓷涂层不断被生理盐水降解, 质量不断丢失, 涂层在生理盐水中能够形成一种类骨磷灰石的新相; 伴随着涂层的降解, Ca^{2+} 和 La^{3+} 从涂层中溶出; 溶液中 Ca^{2+} 的溶出浓度在 15~40 mg/L 的范围内随浸泡时间的延长呈现波动上升的趋势, La^{3+} 的析出浓度却在 0.15~0.45 mg/L 之间随着浸泡时间的延长呈现波动下降的趋势。

关键词: 激光熔覆; 磷酸钙陶瓷涂层; 生理盐水; 降解; 离子溶出

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3498-05

近年来, 由于具有巨大的应用潜能, 骨组织工程受到越来越多的关注^[1]。在世界范围内, 每年有超过 20 万例牙科和整形外科需要合适的能够使骨再生的生物材料^[2]。这些生物材料包括聚合物、金属、陶瓷、生物活性玻璃、水泥和复合材料^[3]。众所周知, 磷酸钙陶瓷与人骨无机相相似, 一直受到学者们的关注^[4,5]。磷酸钙陶瓷特别适合作为硬组织的替代修补材料, 能与骨形成化学结合。植入体内后, 逐渐被降解吸收, 同时新骨长入逐渐取代植入体。典型的磷酸钙陶瓷, 如 β -磷酸三钙 (β -TCP) 和羟基磷灰石 (HA) 材料已经在骨组织工程中得到应用。很多研究表明, 这 2 种陶瓷具有高度的生物相容性和骨传导性^[6-13]。

在生物医学领域, 稀土表现出无毒、抗菌、消炎、抑制肿瘤等优异的性能。有研究表明, 稀土 La^{3+} 离子能够通过干预破骨细胞的骨吸收功能, 进而干预骨的代谢^[14,15]。在这些研究的提示下, 能否在钙磷陶瓷涂层中掺杂稀土 La 元素, 通过磷酸钙陶瓷的降解机制溶出稀土 La^{3+} , 从而达到干预骨代谢功能的目的, 具有重要的医学研究意义。近年来, 由于激光熔覆技术具有超快速加热、超快速冷却、生产效率高、加工质量稳定可靠等优点^[16-19]。因此, 可以利用激光熔覆技术进行制备磷酸钙陶瓷涂层。

本研究利用激光熔覆技术, 在医用钛合金 (Ti-6Al-4V) 表面制备出稀土磷酸钙陶瓷涂层, 对涂层的界面结合、显微形貌、物相组成进行分析, 并利用生理盐水模拟生理环境, 研究了磷酸钙陶瓷涂层在生理盐水中的降解行为, 进一步考察了磷酸钙陶瓷涂层的 Ca^{2+} 和 La^{3+} 的离子析出规律。

1 实验

基体材料为医用钛合金 Ti-6Al-4V (TC₄)。熔覆材料包括分析纯 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCO_3 粉末, 以及粒度为 45~50 μm 的 Ti 粉。

激光熔覆试验采用 TFL-H10000 型 10 kW 横流 CO_2 激光器。羟基磷灰石 HA 的 Ca:P=1.65, 即合成 HA 的 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3 的组成应为 72% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 28% CaCO_3 。在激光熔覆过程中 Ca、P 元素存在烧损, 特别是 P 元素烧损更为严重, 根据各元素烧损率的不同, 经过大量前期试验论证, 采用 Ca:P=1.35 进行试验, 所得涂层中含有较多的生物活性相。由于 CaCO_3 和 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉末与基材线膨胀系数、熔点等热物性参数相差较大, 利用这些陶瓷粉末直接进行熔覆, 所得涂层极易产生裂纹。由于 Ti 的线膨胀系数 α 为 $8.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 与 Ti-6Al-

收稿日期: 2016-11-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51362004); 贵州省高层次创新型人才计划黔科合人才 (2015)4009 号; 贵州省科技厅贵州大学联合基金黔科合 LH 字 (2015)7650 号

作者简介: 朱益志, 男, 1989 年生, 硕士生, 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025, E-mail: 544969978@qq.com

4V (α 为 $8.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 较为接近, 可以利用 Ti 粉对陶瓷粉末进行掺杂, 对熔覆层进行梯度成分设计 (见表 1), 以改善涂层与基材的结合性能。并在每一梯度层中加入含量为 0.6% (质量分数) 的 La_2O_3 。

将基材用金相砂纸打磨去除表层氧化膜, 用乙醇清洗, 采用预置粉末法将梯度涂层粉末涂覆在钛合金表面, 涂敷厚度为 0.5 mm 左右。激光熔覆的方法为, 依次熔覆第 1、第 2、第 3 梯度层, 最终在钛合金表面制备出磷酸钙陶瓷梯度涂层。经过优选的宽带激光熔覆工艺参数见表 2。

使用 OLYMPUS GX51 型金相显微镜观察试样截面金相组织。采用 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪分析涂层物相。采用 SUPRA-40 型扫描电镜进行磷酸钙陶瓷涂层的组织形貌观察。

将经过激光熔覆的磷酸钙陶瓷涂层置于装有生理盐水 (0.9% NaCl, 质量分数) 50 mL 的锥形瓶中, 放入 DH5000 II 型恒温生化培养箱中培养不同时间, 温度设定为 36.7 °C。将浸泡后的磷酸钙陶瓷涂层取出, 利用乙醇、去离子水轻柔清洗, 放入 30 °C GP-45BE 型烘干箱中烘干 24 h。通过 AL204 型电子天平准确称量涂层浸泡前后的质量变化。

通过 iCAPQS-319 型等离子质谱仪检测经过磷酸钙陶瓷涂层浸泡不同时间后, 生理盐水中的 Ca^{2+} 和稀土 La^{3+} 的浓度变化。

2 结果与分析

2.1 显微组织与形貌

图 1 为激光熔覆梯度磷酸钙陶瓷涂层表面宏观形貌。由图可见, 涂层表面呈波纹状, 这是由于在激光熔覆过程中产生光致等离子体引起熔池的较大波动, 在熔池的超快速冷却过程中, 熔池的波动状态被保留了下来, 形成肉眼可见的波纹。经过观察发现, 激光



图 1 激光熔覆磷酸钙陶瓷涂层的表面宏观形貌

Fig.1 Macroscopic feature of the surface of laser cladding calcium phosphate ceramic coating

熔覆磷酸钙陶瓷涂层表面呈现亮黑的釉色。

激光熔覆磷酸钙陶瓷层的截面形貌如图 2 所示。由图可见, 经过激光熔覆后, 磷酸钙陶瓷涂层呈现梯度变化, 分为基材、合金化层、和陶瓷层 3 个层次。各层间结合界面处无裂纹, 表明各层间界面结合良好。

2.2 涂层的物相

图 3 为陶瓷层的 XRD 图谱。从图 3 中可以得到, 陶瓷涂层主要含有 HA、 β -TCP、CaO、 CaTiO_3 以及 TiO 等物相。其中, HA 是一种具有良好生物相容性的

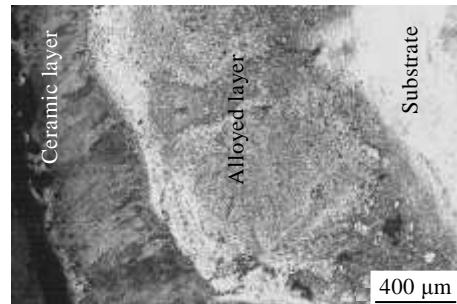


图 2 激光熔覆磷酸钙陶瓷层的截面形貌

Fig.2 Morphology of section of laser cladding calcium phosphate ceramic coating

表 1 梯度磷酸钙陶瓷涂层的成分设计

Table 1 Composition of calcium phosphate ceramic gradient coating (wt%)

Layer No.	83%CaHPO ₄ ·2H ₂ O+17%CaCO ₃	Ti powder
First	30	70
Second	70	30
Third	100	0

表 2 激光熔覆的工艺参数

Table 2 Parameters of laser cladding

Layer No.	Power/kW	Sweep speed/	Spot size/	Overlapping
		mm min ⁻¹	mm	
First	1.8	240	3.5	40
Second	1.6	240	3.5	40
Third	1.4	240	3.5	40

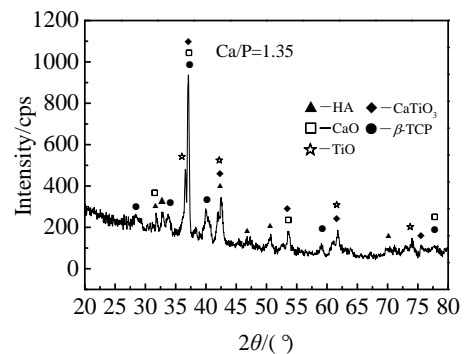


图 3 陶瓷涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of ceramic coating

生物材料， β -TCP 是优良的生物活性降解材料，植入生物体之后，易于生物降解吸收。

通过 X'Pert HighScore Plus 软件对涂层的物相进行半定量分析可知，生物陶瓷涂层中物相 HA 约占 36.4%， β -TCP 约占 27.3%， CaTiO_3 约占 16.2%，TiO 约占 16.1%，CaO 约占 4%。由以上分析可知，物相 HA+ β -TCP 构成了磷酸钙陶瓷涂层的主要成分，这 2 种典型的生物活性相足以保证激光熔覆制备的磷酸钙陶瓷涂层具有较好的生物相容性。

此外，磷酸钙陶瓷涂层中的其他物相，诸如 CaO、 CaTiO_3 、TiO 也具有生物活性。CaO 为生物活性玻璃的主要物相^[20]。 CaTiO_3 具有较好的细胞相容性^[21]。TiO 也具有良好的血液相容性。因此，经过激光熔覆得到的以 HA+ β -TCP 为主要成分的磷酸钙陶瓷涂层也同样具有较好的生物活性。

2.3 涂层在生理盐水中的降解

磷酸钙陶瓷涂层在生理盐水中的表面降解形貌如图 4 所示。由图可知，磷酸钙陶瓷在生理盐水中浸泡 1 周后，涂层开始降解，涂层表面出现裂纹，这些裂纹把涂层表面分成大小不等的片层状结构；培养 2 周后，涂层表面片层状结构面积减小，微小裂纹数量增

加；培养 3 周后，涂层表面有少量白色颗粒状物相沉积；培养 4 周后，涂层进一步降解；培养 5 周后，涂层表面片层状结构的面积迅速减小；当浸泡 6 周之后，片层状结构被降解消失，露出数量较多、相互连通的微裂纹。从以上的分析可知，总体上生理盐水中的磷酸钙陶瓷涂层随着浸泡时间的增加，涂层被逐步降解。

浸泡在生理盐水中的磷酸钙陶瓷材料处于盐溶液环境中，这一环境非常有利于降解的进行。首先，磷酸钙陶瓷会发生吸水膨胀和浸析，从而使得材料的体积变大，结构改变，产生空隙和微裂纹，液体随之进入材料内部。然后，陶瓷从表面开始溶解、膨润，使结构变得疏松，粒子被分散，使得表面积迅速扩大，材料进一步降解。结合 XRD 的结果可知，陶瓷涂层中含有一定量的 β -TCP。根据文献记载^[22]， β -TCP 比 HA 更具有较好的降解性能。因此，涂层中含有的物相 β -TCP 也能够促进陶瓷涂层的降解。

2.4 涂层在生理盐水中的离子析出

在生理盐水中，伴随着磷酸钙陶瓷材料的降解， Ca^{2+} 等离子溶出到溶液中，其浓度如图 5 所示。由图可知，1~6 周内 Ca^{2+} 的溶出浓度在 15~40 mg/L 之间随着浸泡时间的延长呈现波动上升的趋势。这是由于在生理盐水中，磷酸钙陶瓷发生降解，溶出 Ca^{2+} ， Ca^{2+} 进入到溶液中，引起溶液中 Ca^{2+} 的含量升高。与此同时，材料表面粗糙的结构和微孔周围会形成一个微环境。在这个微环境中，局部 Ca^{2+} 的含量会升高，当超过类骨磷灰石形核所需的势垒时，类骨磷灰石易于在此形核和结晶。类骨磷灰石通过不断夺取溶液中的 Ca^{2+} 等离子来完成自身的形核、长大与结晶，从而导致了溶液中 Ca^{2+} 浓度下降。这证明了，磷酸钙陶瓷涂层在生理盐水中同时存在降解与形核的动态过程。此消彼长的、相互对立的降解过程与形核过程，导致

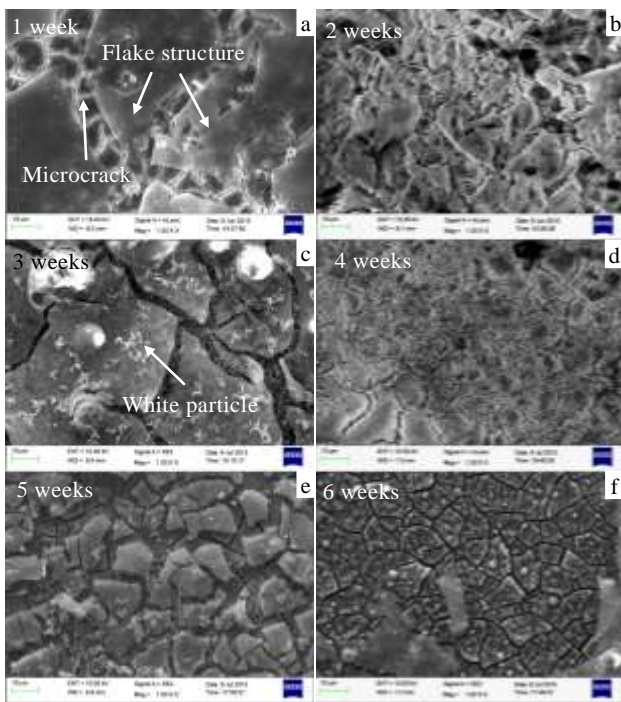


图 4 磷酸钙陶瓷涂层在生理盐水中浸泡不同时间的表面降解形貌

Fig.4 SEM images of surface degradation of calcium phosphate ceramic coating soaked in physiological saline for different weeks: (a) one week, (b) two weeks, (c) three weeks, (d) four weeks, (e) five weeks, and (f) six weeks

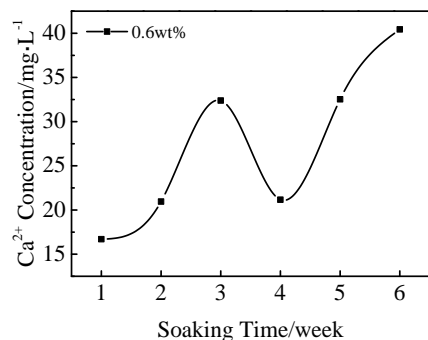


图 5 生理盐水浸泡不同时间后陶瓷涂层在溶液中的 Ca^{2+} 的溶出浓度

Fig.5 Release concentration of Ca^{2+} ion of ceramic coating soaked in physiological saline for different weeks

了溶液中 Ca^{2+} 的浓度随着浸泡时间的延长呈现波动上升的趋势。磷酸钙陶瓷材料在生理盐水中浸泡 3 周后，有富含 Ca、P 元素的类骨磷灰石新相形成，这进一步证实了经生理盐水浸泡后，有类骨磷灰石在涂层表面形成见图 6。

图 7 为 La^{3+} 的浓度变化曲线。由图可见，在 1~6 周内 La^{3+} 的溶出浓度在 0.15~0.45 mg/L 之间随着浸泡时间的延长呈现波动下降的趋势。由磷酸钙陶瓷涂层的降解机理可知，伴随着陶瓷的降解， La^{3+} 析出，游离到溶液中，从而导致溶液中 La^{3+} 的浓度升高。随着浸泡时间进一步延长，溶液中 La^{3+} 的浓度又会出现下降的趋势。

结合 Ca^{2+} 的溶出浓度可以做一个简单的比较。溶液中 Ca^{2+} 的溶出浓度在 15~40 mg/L 之间，这与 La^{3+} 的溶出浓度在 0.15~0.45 mg/L 之间大致相差 2 个数量级。由此可以粗略的得到这样一个关系，陶瓷涂层每溶出 10^2 个 Ca^{2+} 就会析出 1 个稀土 La^{3+} 。

2.5 涂层在生理盐水中的质量变化

考察了磷酸钙陶瓷涂层的质量变化，如图 8 所示。由图可知，磷酸钙陶瓷在生理盐水中浸泡 1 周、2 周、3 周后，涂层质量逐渐丢失。特别是 3 周后，涂层质量丢失最为明显，达到 9.8 mg。而 4~6 周，陶瓷丢失的质量逐渐减少。这是由于，磷酸钙陶瓷在溶液中培养 1~3 周之后，陶瓷涂层的降解占主导作用，表现为质量逐渐丢失。伴随着陶瓷涂层的降解，越来越多的 Ca^{2+} 等离子进入到溶液中，从而导致溶液中离子浓度的升高，不断升高的 Ca^{2+} 等离子的浓度又促进了类骨磷灰石的形成。因此，浸泡 4~6 周后，随着类骨磷灰石的形核、结晶及长大，能够在磷酸钙陶瓷表面形成

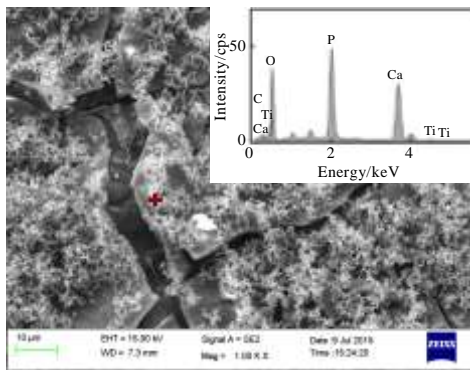


图 6 生理盐水中磷酸钙陶瓷涂层表面类骨磷灰石相沉积形貌及 EDS 能谱

Fig.6 Morphologies and EDS spectrum of a new apatite-like phase formed on the surface of calcium phosphate ceramic coating after soaking in physiological saline for three weeks

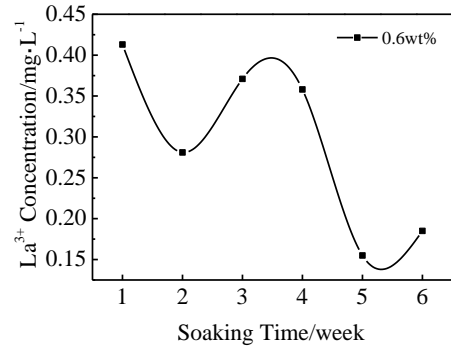


图 7 La^{3+} 浓度变化曲线

Fig.7 Concentration curve of La^{3+}

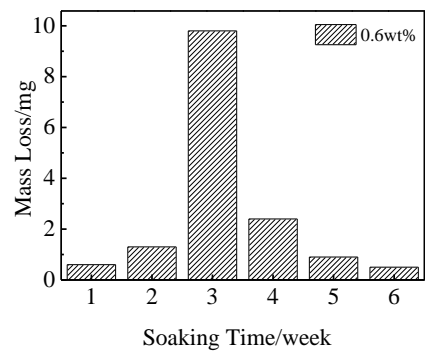


图 8 磷酸钙陶瓷涂层的质量变化

Fig.8 Mass loss of calcium phosphate ceramic coating

了一层类骨磷灰石层，从而阻止材料的降解，进一步减少了涂层质量的丢失。

3 结 论

1) 经过激光熔覆后，能够在钛合金表面得到富含 HA 和 β -TCP 的稀土磷酸钙陶瓷涂层，且涂层分为基材、合金化层、陶瓷层 3 个层次，各层间界面结合良好。

2) 磷酸钙陶瓷涂层不断被生理盐水降解，质量不断丢失，涂层在生理盐水中能够形成一种类骨磷灰石的新相。伴随着涂层的降解， Ca^{2+} 和 La^{3+} 和从涂层中溶出。稀土磷酸钙陶瓷涂层在生理盐水中浸泡 1~6 周，溶液中 Ca^{2+} 的溶出浓度在 15~40 mg/L 范围内呈现波动上升的趋势，但是 La^{3+} 的溶出浓度却在 0.15~0.45 mg/L 之间呈现波动下降的趋势。

参考文献 References

[1] Panetta N J, Gupta D M, Longaker M T. *Current Stem Cell Research & Therapy*[J], 2010(5): 122
 [2] Laurencin C, Khan Y, El-Amin S F. *Expert Review of Medical Devices*[J], 2006(3): 49

- [3] Rezwan K, Chen Q Z, Blaker J J *et al. Biomaterials*[J], 2006, 27: 3413
- [4] Ulrike D, Sabine H, Matthias S *et al. Key Engineering Materials*[J], 2008, 361-363II: 915
- [5] Olsen B R, Reginato A M, Wang W. *Annual Review of Cell and Developmental Biology*[J], 2000, 16: 191
- [6] Durrani S, Konoplyannikov M, Ashraf M *et al. Regenerative Medicine*[J], 2010(5): 919
- [7] He Shengying, Sun Yue, Chen Minfang *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(4): 814
- [8] Ci J S, Pei F, Yi N *et al. International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2013, 10(6): 1003
- [9] Hoyeon S, Do Q, Youngki M *et al. Journal of Materials Science*[J], 2008, 43: 4450
- [10] Han Y, Xu K, Lu J. *Journal of Biomedical Materials Research* [J], 1999, 45: 198
- [11] Yap A U J, Pek Y S, Kumar R A *et al. Biomaterials*[J], 2002, 23: 955
- [12] Bao Y M, Gao H M, Xu J S *et al. Chinese Journal of Lasers* [J], 2014, 41(10): 1
- [13] Balamurugan A, Benhayoune H, Dume N *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2008, 91(9): 2797
- [14] Zhang J C, Liu D D, Sun J *et al. Chinese Science Bulletin*[J], 2009, 54(1): 66
- [15] Zhang J C, Zhang T L, Xu S J *et al. Journal of Rare Earths* [J], 2005, 23(5): 580
- [16] Xu P, Ju H, Lin C X *et al. Chinese Optics Letters*[J], 2014, 12(4): 041 403
- [17] Gou C Z, Shen D Y, Long J Y *et al. Chinese Optics Letters*[J], 2012, 10: 091 406
- [18] Huang Y L, Yang Y Q, Wei G Q *et al. Chinese Optics Letters*[J], 2008(6): 356
- [19] Xu P, Lin C X, Zhou C Y *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2014, 238: 9
- [20] Vallet R M, Ruiz H E. *Advanced Materials*[J], 2011, 23: 5177
- [21] Thomas J W, Celaletdin E, Robert H D *et al. Journal of Biomedical Materials Research*[J], 2003, 67A: 975
- [22] Detsch R, Mayr H, Ziegler G. *Acta Biomaterialia*[J], 2008(4): 139

Rare Earth Doped Calcium Phosphate Ceramic Coating Fabricated by Laser Cladding and Its Degradation Behavior in Physiological Saline

Zhu Yizhi¹, Liu Qibin^{1,2}, Xu Peng¹, Bai Yang¹, Yao Lilan¹, Jiang Jingjing¹

(1. Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(2. Key Laboratory for Material Structure and Strength of Guizhou Province, Guiyang 550025, China)

Abstract: Rare earth doped calcium phosphate ceramic composite coating was prepared on the surface of titanium alloy by laser cladding technology. The interface, phases, micromorphology and ion release of the coating were investigated by optical microscope, X-ray diffraction, scanning electronic microscope and inductively coupled plasma mass spectrometry, respectively. The results show that the calcium phosphate ceramic composite coating is obtained on the titanium surface by laser cladding, and the coating is rich in hydroxylapatite and tricalcium phosphate. The Ca-P coating consists of three parts which are substrate, alloyed layer and ceramic layer. And its interface is of excellent bonding. The coating can be degraded by physiological saline with the mass loss. And it is found that a new apatite-like phase is formed on the surface of the coating which is soaked in physiological saline for 3 weeks. With the degradation of the coating, Ca^{2+} ion and La^{3+} ion are released to physiological saline. The concentration of Ca^{2+} rises wavelike with time in the range from 15~40 mg/L. But the concentration of La^{3+} decreases with fluctuation with time in the range from 0.15~0.45 mg/L.

Key words: laser cladding; calcium phosphate ceramic coating; physiological saline; degradation; ion release

Corresponding author: Liu Qibin, Ph. D., Professor, College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, P. R. China, E-mail: qbliu2@263.net