

激光熔覆多孔生物陶瓷涂层的分形维数分析



顾怀章^{1,*}, 孙大方¹, 罗安智², 尤江福¹

¹凯里学院先进功能材料重点实验室, 贵州凯里 556011

²凯里经济开发区高级实验中学, 贵州凯里 556011

摘要: 为解决激光熔覆多孔生物陶瓷涂层表面不规则孔结构难以用传统欧氏几何进行描述的问题, 本文创造性地采用扫描电子显微镜(SEM)对一定优化工艺条件下激光熔覆多孔梯度生物陶瓷涂层表面的孔结构形貌进行了表征, 利用图像处理软件 Image J 对 SEM 图像进行处理并统计分析孔结构参数, 进而通过典型的面积-周长法测试分析了涂层表面孔结构的分形维数, 对其不规则孔结构进行了系统描述。研究表明, 该方法原理简单、可操作性强, 可对涂层粉末中造孔剂添加量在 2.5-10wt.% 范围的激光熔覆多孔梯度生物陶瓷涂层不规则的孔结构进行描述, 对应于 2.5, 5, 7.5, 10wt.% 涂层的孔结构分形维数计算结果分别为: 1.344、1.352、1.394、1.34, 其中 7.5wt.% 涂层的分形维数最高, 这意味着 7.5% 造孔剂添加量的涂层孔结构最复杂且孔隙数量也最多。

关键词: 分形维数; 多孔; 生物陶瓷涂层; 激光熔覆

DOI: [10.57237/j.mater.2022.02.002](https://doi.org/10.57237/j.mater.2022.02.002)

Fractal Dimension Analysis of Laser-coated Porous Bioceramic Coatings

Huaizhang Gu^{1,*}, Dafang Sun¹, Anzhi Luo², Jiangfu You¹

¹Key Advanced Functional Laboratory of Kaili University, Kaili 556011, China

²Experimental High School of Kaili, Economic Development Zone of Kaili, Kaili 556011, China

Abstract: In order to solve the problem that the irregular pore structure of the surface of porous bioceramic coating prepared by laser cladding under a certain optimized optimal process parameters is difficult to describe with traditional Euler geometry. In this paper, the pore structure morphology of the bioceramic coating surface was tested by scanning electron microscopy (SEM) creatively, and the SEM image of the coating surface was processed to statistically analysis the pore structure parameters by the picture software Image J, and then the fractal dimension (D_f) of the pore structure was tested by the classic area-perimeter (A-P) method, and the irregular pore structure was successfully systematically described. The research results show that the principle of the method is simple and operable, and the pore structure of the coating in the range of 2.5-10wt.% can be described by the D_f value, which is related to the size and the complexity of the pore structure of the bioceramic coating. Corresponding to the pore structure of the 2.5, 5, 7.5 and 10wt.% bioceramic coating respectively, the fractal dimensions is 1.344, 1.352, 1.394 and 1.34, respectively. In which, the D_f value of the 7.5wt.% coating is the highest, it was suggested that pore structure of the coating with

基金项目: 黔东南州科技自筹项目 (黔科合 J 字[2020]061 号); 黔东南州科技基础 Research 计划项目 (黔科合 J 字[2021]14 号).

*通信作者: 顾怀章, guhzh666@163.com

收稿日期: 2022-11-20; 接受日期: 2022-12-26; 在线出版日期: 2022-12-27

<http://www.materialsrd.com>

7.5% pore additive addition also has the largest number of pores in the most complex pore structure.

Keywords: Fractal Dimension; Porous; Bioceramic Coating; Laser Cladding

1 前言

激光熔覆表面技术是 20 世纪 70 年代中期随着超大功率激光器系统发展成熟而兴起的一种的新型表面改性技术,是先在基体金属表面或合金表面预涂布熔覆层粉末或者采用同步送粉,并通过工控机操作系统调控各种激光工艺参数,使基体与涂层实现冶金结合而达到表面改性的一种制备方法[1]。激光熔覆生物活性陶瓷涂层具有高强度、高韧性、高生物活性、耐体液腐蚀性等特点[2-6]而备受受到关注。目前,国内外学者在生物陶瓷涂层领域对激光熔覆技术的优势利用进行了较为深入的研究[7-9]。美国物理学家 F. Lusquinos 等研究生物陶瓷涂层的制备时发现激光熔覆法相对于等离子喷涂法制备的生物陶瓷涂层更有利于成骨细胞的生长[10]。国内对于激光熔覆法制备生物陶瓷涂层的研究已有 20 多年,取得了大量的研究成果[11, 12],如重庆大学高家诚课题组对窄带激光生物陶瓷涂层做了大量的研究工作,发现稀土可以细化涂层的组织和催化合成 HA 的作用[13-16],贵州大学刘其斌课题组的研究同样发现稀土和激光工艺参数等对宽带激光生物陶瓷涂层的组织、结构和性能具有深刻的影响[17-19]。最近,研究人员发现在涂层粉末中添加造孔剂可以制备得到孔径尺寸较大、孔隙分布较均匀的激光熔覆多孔梯度生物陶瓷涂层,该涂层对成骨具有重要的促进作用[20]。但是针对多孔梯度生物陶瓷涂层,目前较缺乏对涂层不规则孔结构进行描述的手段。用研究发现,分形理论已应用于材料领域诸多方面的研究[21-24],如利用分形维数测试分析涂层的结合强度、断裂韧性和对多孔陶瓷的孔结构等进行描述,但迄今为止对于将分形理论运用于激光熔覆生物陶瓷涂层不规则孔结构的研究未见报道。因此,本文拟运用分形理论展开对激光熔覆多孔梯度生物陶瓷涂层的孔结构分形维数、分形特征等方面的研究工作,为此方向的研究进行探索并提供有益的经验。

2 实验部分

2.1 实验材料

2.1.1 基体材料

选用比强度高、耐蚀性强、弹性模量低等优点

Ti-6Al-4V 合金(TC4)作为基体材料(Al: 5.5-6.75 wt.%、V: 3.5-4.5 wt.%、余量为 Ti)。

2.1.2 涂层材料

根据成分设计, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCO_3 、 La_2O_3 、Ti、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 TiH_2 的混合粉末作为涂覆层材料,混合前各单一粉末均为分析纯级。

2.2 涂层的制备

将球磨、筛选后的均匀细小涂层粉末,用粘结剂将其调匀成粘稠状的涂层粉末混合物涂覆在 TC4 表面,涂覆厚度约为 0.5 mm。熔覆试样的激光器用高功率 CO_2 气体激光器。第一层粉末先用环氧树脂粘结剂调成粘稠状涂覆于基材表面后干燥,熔覆第一层;清理残渣,涂覆第二层干燥粉末后熔覆第二层,同法熔覆第三层,第一至第三层的激光工艺参数均为 $P = 1.8 \text{ kW}$ 、 $V = 4 \text{ mm/s}$ 、 $D = 4 \text{ mm}$ 。熔覆后将大块试样切割为 $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$ 小块试样,将小块试样分别置于水、石油醚、丙酮、酒精中超声清洗两次,每次 20 min,最后阴干备用。

2.3 孔结构的分形结构

2.3.1 多孔生物陶瓷涂层的 SEM 图像处理

将清洗阴干后的陶瓷涂层试样(2.5wt.%coating)进行 SEM 测试,可获得类似于图 1 的系列 SEM 图片。由图 1 可知图像标尺为 $100 \mu\text{m}$,应用 Image J 软件 Scale Bar 功能将图片校准后可知图像标尺 $100 \mu\text{m}$ 的像素为 251,而该照片的像素规格为 640×480 ,故此照片的实际大小为 $254.98 \times 191.23 \mu\text{m}^2$ 。由此图可以直观地观察到生物陶瓷涂层的孔隙结构。通过 Image J 对样品 SEM 照片进行图像处理,经过 Image→Adjust→Threshold→Apply 等进行阈值调节后得到灰度图,再执行 Analyze→Analyze particles 并选择尺寸(size)范围等操作对灰度图进行处理即可测出其

孔隙数量(N)、周长 perimeter (P)、面积 Area (A)等数据, 测量值见表 1。同样地, 其他试样表面的孔隙数量、周长、面积可循此方法测出。

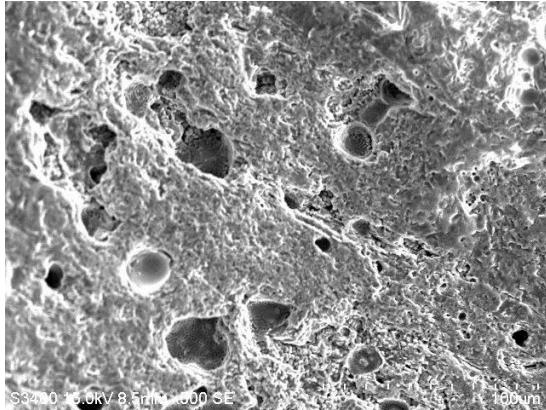


图 1 激光熔覆多孔生物陶瓷涂层的 SEM 照片(2.5wt.%coating)

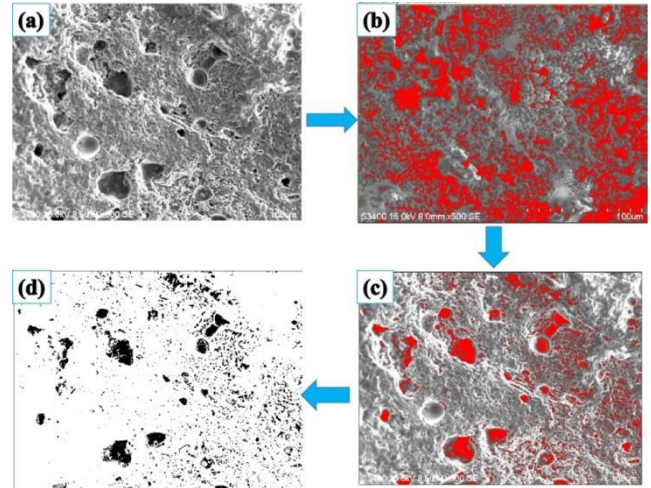


图 2 激光熔覆生物陶瓷涂层孔隙灰度图(造孔剂添加量 2.5wt.%), (a) 是待处理的 SEM 原图, (b) 是阈值调节过大时的图片, (c) 是阈值调节适合时的图片, (d) 是(a)对应的灰度图

表 1 激光熔覆生物陶瓷涂层孔结构参数(造孔剂添加量 2.5wt.%) 统计值

孔编号 N_i	面积 Area	周长 Perim.	Circ.	Feret.	FeretAngle	MinFeret
1	5.983	14.398	0.363	4.844	34.992	3.271
2	2.834	9.772	0.373	3.099	39.806	2.008
3	2.047	9.908	0.262	3.199	172.875	2.257
4	167.682	153.834	0.089	35.442	68.318	17.929
...
414	3.621	12.153	0.308	3.908	113.962	2.31

2.3.2 生物陶瓷涂层孔结构的分形维数计算

研究发现, 大多数不规则几何体的特征可用分形维数来进行描述, 它是分形特征的定量参数和推广概念意义上的维数, 能够描述分形的复杂程度[25]。分形理论对于无序状态的孔结构特征的研究是一个重要的思维工具, 其核心工作是测量孔隙分形维数以揭示孔结构的分形特征[26]。测量分形维数的方法有盒子计数法、频谱法、特征宽度计数法、面积-周长法等。本文采用 SEM 图像涂层表面孔结构面积-周长法计算涂层表面孔隙的分形维数[27]。

对于欧式几何中的规则几何图形里的周长 (Perimeter) 和面积 (Area) 满足以下关系:

$$P \propto A^{1/2} \quad (1)$$

对于非规则图形, 美国数学家曼德布特罗认为满足以下关系:

$$P^{1/D_f} \propto A^{1/2} \quad (2)$$

D_f 是不规则图形边界线的分维数, 将 (2) 式转换

为对数求和关系式:

$$\lg P = \frac{D_f}{2} \lg A + C \quad (3)$$

根据面积-周长法(2-3)式, 测量涂层图像中一系列孔隙的面积和周长并对数数据点($\lg A$, $\lg P$)进行直线拟合, 该直线的斜率 D 即为涂层孔结构的分形维数。

3 结果与讨论

图 3 是利用面积-周长法测试不同造孔剂添加量制备涂层孔结构的分形维数图。由图 3 和涂层表面孔结构分形维数统计表表 2 可知, 不同造孔剂添加量涂层表面的孔结构分形维数(D_f)分别为 1.344、1.352、1.394、1.34。涂层表面的孔隙适于用分形维数来描述, 这意味着孔隙具有“自相似性”等分形特征[22-24]。由图 3 和表 2 可知, 随着造孔剂添加量的增加涂层孔结构的分形维数呈先增加后减小趋势, 其中造孔剂添加量 $A = 7.5 \text{ wt.}\%$ 时分形维数峰值最高, D_f 为 1.394。而分形维数越大, 表明涂层孔结构的复杂程度越高, 这说明 7.5wt.% 造孔

剂添加量的涂层孔结构分形特征最复杂、孔隙数量最多。孔隙数量越多，可显著增加生物陶瓷涂层的表面积并为成骨细胞在涂层表面的铺展提供锚点，有利于

提高涂层的成骨性能。结果表明，利用分形维数理论可以较简便地分形多孔生物陶瓷涂层的分形特征。

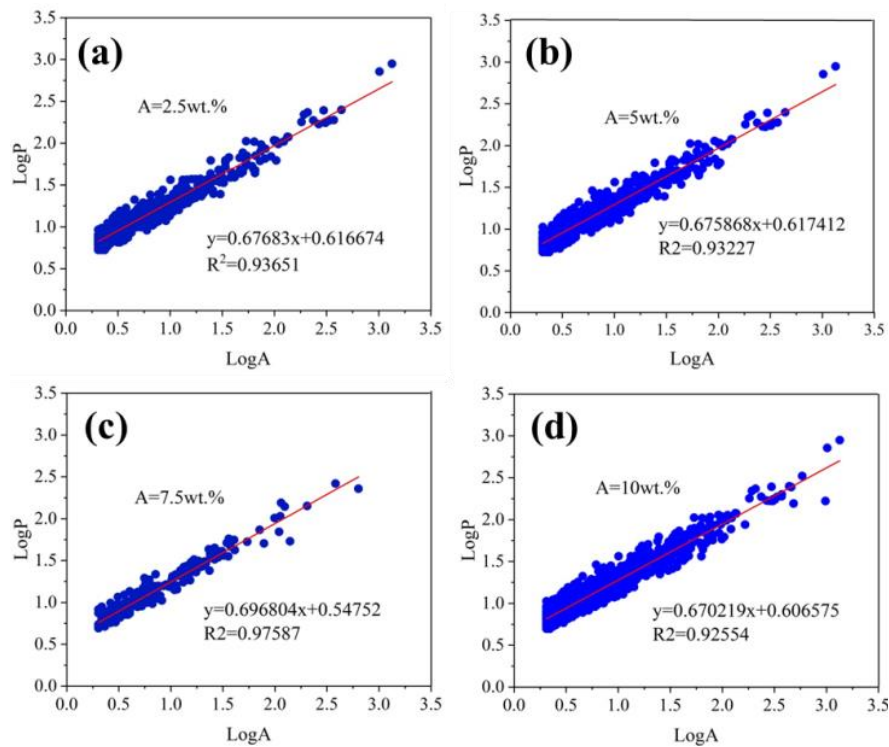


图3 面积-周长法测试不同造孔剂添加量制备涂层孔结构的分形维数图: (a) A=2.5wt.%, (b) A=5wt.%, (c) A=7.5wt.%, (d) A=10wt.%

表2 涂层表面孔结构分形维数 D_f 及线性相关性系数 R^2

不同造孔剂添加量(A)涂层	斜率 k	分形维数 $D_f = 2k$	线性相关系数 R^2
2.5%	0.67683	1.343660	0.93651
5%	0.675868	1.351736	0.93227
7.5%	0.696804	1.393608	0.94587
10%	0.670219	1.340438	0.92554

4 结论

成功利用 Image J 对用激光熔覆法制备的生物陶瓷涂层的 SEM 图像进行处理并统计分析孔结构参数，进而通过面积-周长法测试涂层表面孔结构的分形维数，对各个造孔剂添加量(A = 2.5%-10%)的激光熔覆生物陶瓷涂层表面不规则的孔结构进行了描述，该方法简单、可操作性强。

参考文献

[1] 鲍雨梅, 高海明, 许景顺, 等. 激光熔覆生物陶瓷涂层物相分析 [J]. 中国激光, 2014, 41 (10): 68-73.

[2] 盛波, 顾怀章, 李龙, 等. 激光熔覆 $\text{SiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 梯度生物陶瓷涂层生物活性研究 [J]. 表面技术, 2020, 49 (7): 35-52.

[3] 王迎春, 赵素, 祁丽霞, 等. 钛合金表面激光熔覆制备羟基磷灰石生物陶瓷涂层的研究现状[J]. 表面技术, 2018, 47 (09): 21-27.

[4] F. Lusquiños, J. Pou, J. L. Arias. Alloying of hydroxyapatite onto Ti6Al-4V by high power laser irradiation [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2002, 13: 601-605.

[5] L. Y. Zhang, Q. B. Liu, P. Z. Jiang. Bioactivity of gradient bioceramic coating with multiple rare earth oxide doped by wide band laser cladding [J]. Chinese Journal of Rare Metal, 2014, 4: 121-127.

[6] S. W. Zhang, Q. B. Liu, L. Li. Effects of SiO_2 content on properties of La_2O_3 containing bioceramic coating fabricated by laser cladding [J]. China Surface Engineering, 2017, (30): 133-140.

[7] 贾儒, 乌日开西·艾依提. 激光熔覆制备生物陶瓷涂层的研究综述 [J]. 热加工工艺, 2018, 47 (18): 34-37.

[8] 林程, 狄姣, 车显飞, 等. 激光熔覆涂层的研究现状 [J]. 中国陶瓷, 2017, 53 (4): 1-6.

- [9] 郑学斌, 薛卫昌, 丁传贤. 生物陶瓷涂层材料的研究进展 [J]. 生物骨科材料与临床研究, 2004, 1 (6): 1-4.
- [10] F. Lusquinos, A. D. Carlos, J. Pou. Calcium phosphate coatings obtained by Nd:YAG laser cladding: Physicochemical and biologic properties [J]. Journal of Biomedical Materials Research (Part A), 2003, (15): 630-637.
- [11] 吕翔飞, 王迎春, 邓崎林, 等. 羟基磷灰石生物陶瓷涂层制备方法综述 [J]. 中国陶瓷, 2017, 53 (05): 6-13.
- [12] 吴王平, 王晓杰, 王智尧, 等. 激光熔覆陶瓷涂层研究 [J]. 陶瓷学报, 2017, 38 (01): 13-19.
- [13] 高家诚, 张亚平, 陈明飞. 激光合成HA生物陶瓷涂层的热力学动力学研究 [J]. 功能材料, 1998, (06): 635-638.
- [14] 张亚平, 高家诚, 文静. 激光熔覆生物陶瓷涂层生物相容性的研究 [J]. 材料科学与工程 1999, 17 (3): 20-22.
- [15] 张亚平, 高家诚, 王勇. 稀土在激光涂覆生物陶瓷涂层中的行为与分布 [J]. 生物医学工程学杂志, 1999, 16 (S1): 42-43.
- [16] 王勇, 高家诚, 张亚平. 激光熔覆梯度生物陶瓷涂层的研究 [J]. 中国激光, 2004, (04): 104-107.
- [17] 白杨, 刘其斌, 徐鹏, 等. 不同钙磷比对激光熔覆生物陶瓷涂层微观结构性能与细胞活性的影响 [J]. 稀有金属, 2017, 10 (41): 1113-1117.
- [18] 刘其斌. 宽带激光熔覆梯度生物陶瓷复合涂层及其生物相容性 [D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- [19] 刘其斌, 郑. 敏, 朱维东, 等. 钛合金表面宽带激光熔覆梯度生物陶瓷复合涂层 [J]. 功能材料 2005, 36 (1): 50-53.
- [20] H. Gu, Q. Fu, B. Sheng, *et al.* Effect of pore-forming agent quantity on pore structure, phase composition, micro-hardness of gradient bioceramic coatings under optimal laser process parameters [J]. Ceramics International, 2020, 46 (8): 11275-11281.
- [21] 王静. 多孔生物材料 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2012.
- [22] 胡钟元. 分形理论在材料学中的影响综述 [J]. 化学工程与装备, 2016, (01): 177-179.
- [23] 孟庆锴, 梁国岐. 分形维数概念及测定方法 [J]. 经贸实践, 2015, (16): 240.
- [24] 许灿, 刘华, 龙海涛, 等. 分形理论在骨科学中的应用 [J]. 临床骨科杂志, 2015, 18 (06): 752-756.
- [25] 冯玉龙, 司青, 王浩, 等. 氧化剂处理前后煤孔隙分形特征研究 [J]. 煤矿安全, 2021, 52 (2): 18-22.
- [26] 张小京, 孙万蓉, 乔静. 基于分形维数的白细胞图像提取研究 [J]. 计算机工程与设计. 2009, 30 (4): 941-943.
- [27] 吕泽坤. 图像分形维数的计盒方法改进 [J]. 信息科技, 2020, (11): 144-145.