

膜层材料与技术

微束等离子喷涂制备羟基磷灰石涂层微观结构的特征研究

范婷婷¹, 王一鸣¹, 刘晓梅¹, 周正¹, 金头男¹, 贺定勇^{1,2}

(1.北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124;

2.北京市生态环境材料及其评价工程技术研究中心, 北京 100124)

摘要:目的 通过与大气等离子喷涂和超音速火焰喷涂的对比, 研究微束等离子喷涂制备的羟基磷灰石涂层的微观组织特点。方法 以高结晶度的羟基磷灰石粉末为原料, 采用三种不同的喷涂方法(微束等离子喷涂、大气等离子喷涂和超音速火焰喷涂), 在 Ti-6Al-4V 基体上制备羟基磷灰石(HA)涂层。利用冷场发射扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪, 对三种涂层的形貌、相组成和择优取向进行分析。结果 与大气等离子喷涂及超音速火焰喷涂制备的涂层相比, 应用该设备制备的羟基磷灰石涂层表面平整致密, 无大量的气孔存在; 涂层截面呈典型的层状结构, 在近三分之一表面处观察到柱状晶; 涂层中仅有少量的非晶相及分解相, 结晶度高达 90%以上。这些特征均有利于羟基磷灰石涂层在体液环境中的稳定性。结论 比较三种喷涂方法, 采用微束等离子喷涂制备的羟基磷灰石涂层致密, 结晶度高, 杂相少, 且存在择优取向的柱状晶。

关键词:微束等离子喷涂; 大气等离子喷涂; 超音速火焰喷涂; 羟基磷灰石涂层; 柱状晶; 高结晶度
中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)06-0070-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.06.011

Investigations on Microstructure of
Micro-plasma Sprayed Hydroxyapatite CoatingFAN Ting-ting¹, WANG Yi-ming¹, LIU Xiao-mei¹, ZHOU Zheng¹, JIN Tou-nan¹, HE Ding-yong^{1,2}

(1.College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2.Beijing Engineering Research Center of Eco-materials and LCA, Beijing 100124, China)

ABSTRACT: **Objective** By comparison with atmospheric plasma spraying and high velocity oxygen fuel spraying, the micro-structure characteristics of the HA coating deposited by micro-plasma spraying were investigated. **Methods** High crystallinity hydroxyapatite powders were used as initial material, which were deposited onto Ti-6Al-4V substrate by three different spraying technol-

收稿日期: 2016-03-14; 修订日期: 2016-05-26

Received: 2016-03-14; Revised: 2016-05-26

基金项目: 国家自然科学基金(51471010)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51471010)

作者简介: 范婷婷(1990—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: FAN Ting-ting (1990—), Female, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 王一鸣(1985—), 女, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为表面工程。

Corresponding author: WANG Yi-ming (1985—), Female, Doctor, Research assistant, Research focus: surface engineering.

ogies: micro-plasma spraying (MPS), atmospheric plasma spraying (APS) and high velocity oxygen fuel (HVOF) spraying in this research. The morphology, phase composition and preferred crystal orientation of HA coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). **Results** Compared with the other two counterparts, micro-plasma sprayed HA coating exhibited flat and dense surface without obvious porosity and void, the cross section of which exhibited a typical lamellar structure, with the emergence of columnar crystal near coating surface. Besides, the coating had high crystallinity (>90%) with only a small amount of amorphous phase and decomposition phase, which was assumed to be related to the stability of the coating in the body fluid environment. **Conclusion** Compared with APS and HVOF, HA coating deposited by MPS exhibited denser structure, higher crystallinity with less decomposition phase, and columnar microstructure was observed within coating.

KEY WORDS: micro-plasma spraying; atmospheric plasma spraying; high velocity oxygen fuel spraying; HA coatings; columnar crystal; high crystallinity

20 世纪 90 年代以来, 在钛及其合金基体表面沉积羟基磷灰石 (HA) 涂层的植入体具有优良的力学性能和生物相容性^[1-2], 另外, 结合其不致癌, 不引起急性中毒、溶血和过敏现象等优势, 沉积羟基磷灰石涂层的钛及钛合金植入体被广泛应用于生物体修复, 并在临床取得重要成果^[3-5]。大气等离子喷涂工艺制备 HA 生物涂层因其高沉积率和低成本, 成为目前研究最多也相对成熟的方法之一^[6-8]。然而由于等离子弧的高温环境, 喷涂后的 HA 涂层内部通常含有分解相, 包括加热到 800 °C 以上失去羟基形成的 OA (Oxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$) 或者部分失羟基的 OHA (Oxyhydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{0.75}$), 温度高于 1050 °C 时发生分解反应生成的高温 β -TCP (Tricalcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 和 TTCP (Tetracalcium phosphate monoxide, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$), 高于 1120 °C 时生成的低温 α -TCP^[9-10]。另外, 由于羟基磷灰石颗粒在形成涂层过程中的高冷却速率, 其非晶化现象也很常见^[11-12]。这就使得在生物负载和体液腐蚀的条件下, HA 涂层容易脱落, 甚至失效^[13]。因此, 探索更为适宜的 HA 涂层制备技术, 深入研究不同喷涂工艺过程中 HA 分解和相变规律等问题具有重要意义。

超音速火焰喷涂的最大特点是速度高且温度低, 火焰温度 2700 ~ 3000 °C, 粒子速度 400 ~ 800 m/s。采用超音速火焰喷涂制备的 TiO_2 -HA 涂层不明显吸收/溶解于人体, 并且结合强度是大气等离子喷涂制备的 HA 涂层的 2 倍^[14]。相较常规的大气等离子喷涂, 微束等离子喷涂具有设备功率低 (1~3 kW)、焰流为稳定的层流、阳极直径小、能量集中等特点^[15], 可制备更高结晶度的 HA 涂层 (>90%), 并且涂层中形成的杂质相和非晶相极少。微束等离

子喷涂的焰流特点使得该方法非常适用于喷涂尺寸细小的植入体, 如人工牙齿、骨钉, 能够大大降低制造成本, 提高材料的利用率^[16]。但是, 目前对微束等离子喷涂方法制备 HA 涂层研究的报道还比较少。本文以高结晶度的 HA 粉末为原料, 采用微束等离子喷涂工艺制备羟基磷灰石涂层, 并与大气等离子喷涂工艺和超音速火焰喷涂工艺作对比, 研究喷涂方法对涂层形貌、相组成和结晶度的影响规律。

1 试验

喷涂材料使用结晶度较高的羟基磷灰石粉末, 相纯度 $\geq 98\%$, 钙磷摩尔比为 1.67, 粒径为 45~63 μm 。HA 粉末的 X 射线衍射图谱如图 1 所示, 粉末形貌如图 2 所示。

基体材料选用 Ti-6Al-4V, 尺寸为 $\phi 15 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。试样喷涂前对基材表面进行喷砂处理 (XP-1-1100 射吸式箱式喷砂机), 以达到除油除锈及表面粗化的目的, 然后放在丙酮溶液中超声波

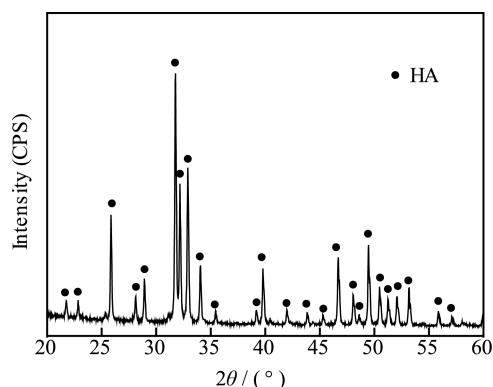


图 1 羟基磷灰石原始粉末的 X 射线衍射谱
Fig.1 XRD pattern of the original HA powders

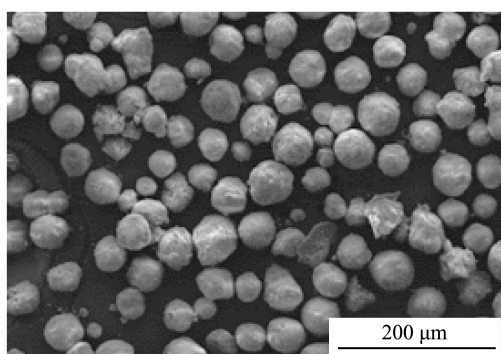


图 2 羟基磷灰石原始粉末形貌

Fig.2 Morphology of the original HA powders

清洗,低温烘干。试验样品分别利用北京工业大学研制的 WDP-1 型微束等离子喷涂系统、大气等离子 SulzerMetco9M 喷涂系统和超音速火焰 JP5000 喷涂系统沉积涂层,喷涂工艺参数如表 1。

采用日立 SU8020 型冷场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层的表面和截面形貌。工作电压为 10 kV, 工作距离 10 mm。为避免加热对 HA 涂层样品的影响,采用冷镶的方法进行镶样。镶样后用型号为 P-400、P-600、P-800、P-1000、P-1500、P-2000 的 SiC 水磨砂纸逐层磨抛,然后使用 2.5、1、0.5 μm 的金刚石研磨膏镜面抛光。

表 1 三种喷涂方法工艺参数

Tab.1 Parameters for the three kinds of spraying methods

MPS	APS	HVOF
喷涂电压: 35 V	喷涂电压: 40 V	
喷涂电流: 40 A	喷涂电流: 400 A	
工作气: Ar	工作气: Ar/H ₂	煤油量: 0.3917 L/min
离子气流量: 1.2 L/min	Ar 流量: 30 L/min	O ₂ 流量: 943.8933 L/min
送粉气流量: 0.3 L/min	H ₂ 流量: 0.4 L/min	N ₂ 流量: 12.2706 L/min
喷涂距离: 110 mm	喷涂距离: 110 mm	喷涂距离: 380 mm

采用德国 BRUKER/AXS 公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对涂层进行物相分析,利用 JCPDS 卡片来确定不同的峰所代表的相。工作条件为:铜靶 ($K\alpha$),管压 40 kV,管流 40 mA,测量范围 $20^\circ \sim 60^\circ$,扫描速度 $0.02 (^\circ)/\text{s}$ 。

2 结果与分析

2.1 喷涂方法对涂层形貌的影响

图 3 所示的是在大气等离子喷涂 (APS)、微束等离子喷涂 (MPS) 和超音速喷涂 (HVOF) 下得到的羟基磷灰石涂层的表面形貌。表面孔隙是涂层表面形貌的一个重要特征。如图 3a 所示, MPS 制备的涂层中 HA 粉末熔化充分,撞击涂层动能大,颗粒变形流动充分,扁平颗粒相互交错搭接,涂层表面相对较为平整致密,难以观察到气孔,只见有少量因颗粒间搭接不严密所形成的孔隙。MPS 涂层高倍下表面形貌如图 3d 所示,可见表面堆叠致密,有少量的微裂纹,裂纹贯穿于各个扁平颗粒之间,同时还存在少量二次溅射颗粒。而如图 3b 所示,APS 制备的 HA 涂层表面颗粒虽然熔化也较好,但是颗粒相互粘结形成孔架式结构,部分空隙相互

连通,整个涂层表面粗糙、多孔,特别是变形颗粒中出现了明显的气孔。如图 3e 所示,APS 制备的 HA 涂层中出现的气孔与之前的搭接孔隙不同,它们存在于变形颗粒内,而且气孔开口呈圆形或椭圆形,直径约为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$,一般在一个变形颗粒中形成一个气孔。根据其形态可以推测,气孔可能是在颗粒熔融时发生气体的析出、聚集成气泡,然后在飞行过程中或撞击涂层表面时气体逸出而形成的。

在等离子喷涂过程中,射流温度高达 $15\ 000 \sim 20\ 000\ ^\circ\text{C}$,粉末是在喷嘴外被等离子焰熔化,在随后的飞行过程中熔融颗粒内部产生气泡,由于没有发生体积的瞬时膨胀,使气泡在颗粒的飞行过程中逐渐增大,并一直保留至接近基体或撞击基体时逸出,在涂层中形成较多气孔。而 MPS 与 APS 相比,功率小 ($1 \sim 3\ \text{kW}$) 且弧的速度低 ($15 \sim 70\ \text{m/s}$, APS 大于 $150\ \text{m/s}$),这样既减少了对喷涂颗粒的热输入,又保证了粉末有足够的加热时间。颗粒随着等离子射流缓慢加热,并未产生大量气泡或者气泡很少,所以涂层中并未出现明显的气孔。

HVOF 制备的 HA 涂层与前两者有明显不同,如图 3c 所示,涂层表面未见扁平颗粒,只有粉末颗粒撞击出的凹坑,凹坑分布均匀,涂层致密度较差,没有发现微裂纹和气孔。高倍下涂层的表面形

貌如图 3f 所示, 涂层表面粗糙不平, 主要由二次溅射颗粒及微细粒流散分部形成涂层。由其表面形态推断, HVOF 的喷涂颗粒主要以固态塑性变形的

形式撞击到基体上, 从而形成涂层, 这也正是由 HVOF 喷涂低温高速的特点造成的。

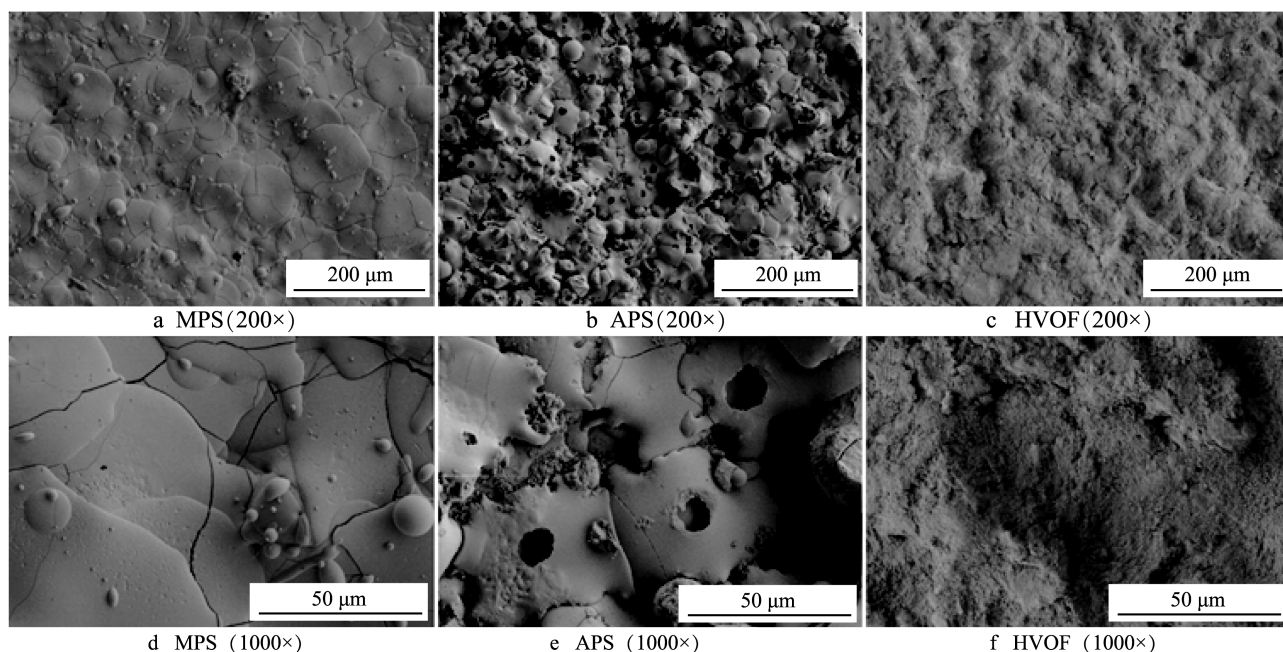


图 3 三种喷涂方法制备的涂层的表面形貌

Fig.3 Images of surface morphology of three coatings fabricated by: a) MPS, b) APS, c) HVOF, d),e)and f) show the higher magnification of a), b) and c),respectively

涂层截面形貌能够反映颗粒的熔化状况、气孔率、颗粒之间的结合状态、涂层与基体的结合状态等。图 4 是三种喷涂方法制备的涂层的截面图, 采用背散射信号成像。MPS 制备的羟基磷灰石涂层如图 4a 所示, 涂层中熔融颗粒变形明显, 熔化充分, 颗粒之间有着明显的层界面, 涂层的致密度比较高, 涂层底部与基体结合良好。MPS 涂层呈典型的层状结构, 并且近表层区域可以看到许多层状分部的细小柱状晶 (约占涂层厚度的三分之一), 但涂层中有明显的纵向裂纹。如图 4b 所示, APS 涂层中没有发现典型的层状结构, 并且扁平颗粒间

界面减少, 从而推断出 HA 颗粒在撞击基体前熔化比较充分, 从而导致涂层致密度较高。但在涂层与基体的分界处存在明显的深色裂纹区域, 宽度为 3~8 μm , 该处分界显示涂层底部与基体结合较差。HVOF 制备的 HA 涂层的截面图如图 4c 所示, 与前两者不同的是, HVOF 制备的涂层很薄, 仅有 10 μm 左右。这是由于 HVOF 喷涂 HA 过程中, 粒子飞行速度最快 (大于 400 m/s), 而温度相对较低, 从而使得 HA 颗粒在撞击基体前极有可能未熔融, 最终得到的涂层为机械撞击叠加而成, 沉积率极低。

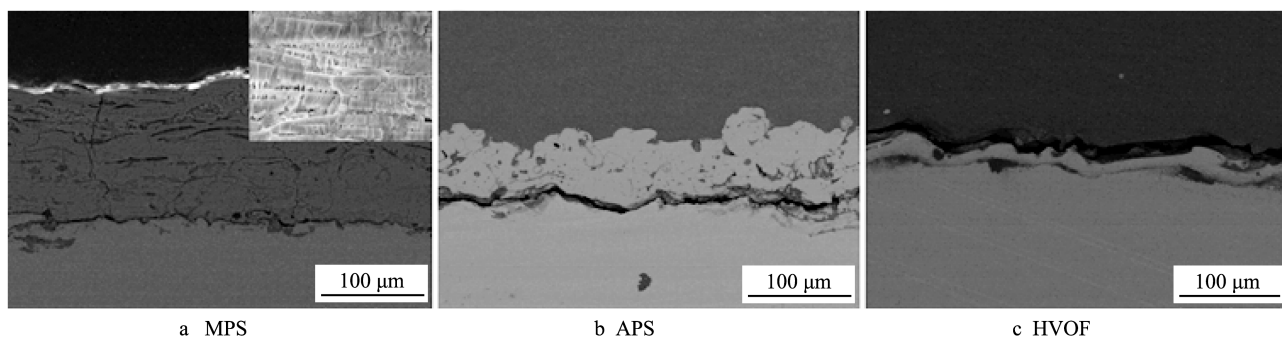


图 4 三种喷涂方法制备的涂层的截面形貌

Fig.4 Cross-section morphology of the three coatings sprayed by: a) MPS, b) APS, c) HVOF

2.2 喷涂方法对涂层相组成和结晶度的影响

HA 的结晶度和含量决定生物活性涂层材料的生物性能及在体液作用下的长期稳定性。图 5 所示的是三种喷涂方法制备的涂层的 X 射线衍射谱。射线的穿透厚度大约为 20~50 μm ，所以图 5 中得到的数据是涂层约三分之二上表面的信息。采用 Jade 分析软件自带数据库分析，可以看出，所有涂层中都不存在非生物活性的分解相 CaO 和易在体液中溶解的分解相磷酸四钙（TTCP），仅有少量的 β 磷酸三钙（ β -TCP）和非晶相。APS 和 MPS 制备的羟基磷灰石涂层的结晶度分别是 83.8% 和 90.2%，可见经微束等离子喷涂工艺得到的 HA 涂层的结晶度高于传统大气等离子喷涂得到的涂层。MPS 制备的涂层在（002）处有明显的择优取向，而其他两种涂层都未观察到此现象。长骨和牙釉中所含的 HA 晶体在 c 轴有很强的择优取向，且这种择优取向对 HA 晶体的体内稳定性有利^[17]。另外，HVOF 涂层中出现了 Ti 的衍射峰，这是由于涂层厚度很小，约为 10 μm 左右，从而使得基体材料的衍射峰在结果中有所体现。此外，在 HVOF 制备的羟基磷灰石涂层中未发现其他新相，涂层的衍射峰与原始粉末的物相结构相似，涂层的结晶度为 92.5%。但是结合其形貌分析，HVOF 制备的涂层同原始粉末相似，孔隙率大，所以涂层致密度差并结构松散，与基体的机械结合性能不良。

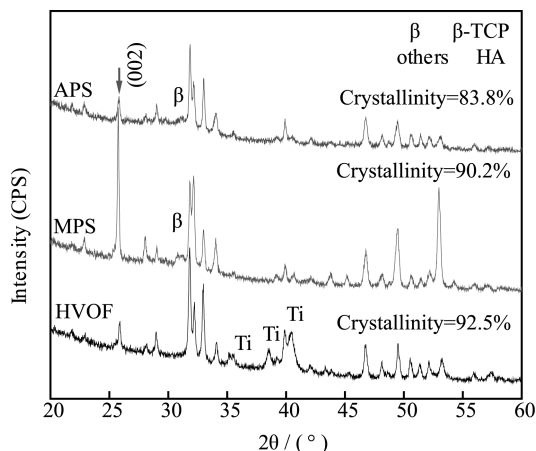


图 5 三种喷涂方法制备的涂层的 X 射线衍射谱
Fig.5 XRD patterns of the HA coatings fabricated by three different spraying methods

影响 HA 涂层形成择优取向的关键点在于，HA 颗粒充分熔化并在形成涂层过程中缓慢凝固。微束

等离子喷涂（MPS）的功率仅为 1~3 kW，远远低于传统大气等离子喷涂的功率，因此在喷涂过程中涂层获得的热焓值低于常规大气等离子喷涂，HA 粒子在等离子体中的速度低，有效延长了 HA 颗粒在束流中的停留时间，这就保证了颗粒在等离子中能够充分熔化。另一方面，本所设计开发的微束等离子喷涂设备的电弧水平低，轴向长度约为 70 mm，喷涂过程中电弧对钛合金基体进行了充分有效地加热，使沉积的 HA 颗粒的冷却速度降低，导致（002）衍射峰择优取向的形成。

3 结论

本研究采用大气等离子喷涂、超音速火焰喷涂以及微束等离子喷涂方法，在 Ti-6Al-4V 基体上制备羟基磷灰石涂层。与大气等离子喷涂以及超音速火焰喷涂制备的 HA 涂层相比，微束等离子喷涂涂层的表面平整致密，无大量的气孔和空隙，截面呈典型的层状结构，在近三分之一表面处有大量柱状晶。另外，微束等离子喷涂涂层中仅有少量的非晶相及分解相，结晶度大于 90%，这些都显著有利于涂层在体液环境中的稳定性。

参考文献

- [1] HENCH L. Bioceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81(7):1705—1728.
- [2] MICHEAL J. Calcium Phosphate Ceramics as Hard Tissue Prosthetics[J]. Clinical Orthopaedics and Related Research, 1981, 157: 259—278.
- [3] KUMAR R, MARUNO S. Functionally Graded Coatings of HA-Ti Composites and Their in Vivo Studies[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 334 (S1/S2): 156—162.
- [4] RACK H J, QAZI J I. Titanium Alloys for Biomedical Applications[J]. Materials Science and Engineering C, 2006, 26(8):1269—1277.
- [5] GROOTK D, GEESINK R, CPAT K, et al. Plasma Sprayed Coatings of Hydroxylapatite[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1987, 21(12): 1375—1381.
- [6] KHOR K A, GU Y W, QUEK C H, et al. Plasma Spraying of Functionally Graded Hydroxyapatite Ti-6Al-4V Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168(2/3): 195—201.
- [7] 郑学斌, 谢有桃. 热喷涂生物陶瓷涂层的研究进展[J]. 无机材料学报, 2013, 28(1): 12—20.

ZHENG Xue-bin, XIE You-tao. Progress on Biomedical

- Ceramic Coatings Prepared by Thermal Spraying[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(1): 12—20.
- [8] HUNG K Y, LO S C, SHIH C S, et al. Titanium Surface Modified by Hydroxyapatite Coating for Dental Implants[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 231: 337—345.
- [9] SABER-SAMANDARI S, ALAMARA K, GROSS K A, et al. Micro-Raman Spectroscopy Shows How the Coating Process Affects the Characteristics of Hydroxylapatite[J]. Acta Biomaterial, 2013, 9: 9538—9546.
- [10] GROSSKA, BERNDT C C, HERMAN H. Amorphous Phase Formation in Plasma-sprayed Hydroxyapatite Coatings[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1998, 39: 407—414.
- [11] SUN L M, BERNDT C C, GREY C P. Phase, Structural and Microstructural Investigations of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 360(1/2): 70—84.
- [12] ZHAO L D, BOBZIN K, ERNST F, et al. Study on the Influence of Plasma Spray Processes and Spray Parameters on the Structure and Crystallinity of Hydroxyapatite Coatings[J]. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2006, 37(6): 516—520.
- [13] PARK E, CONDRATE R A, HOELZER D T, et al. Interfacial Characterization of Plasma Spray Coated Calcium Phosphate on Ti-6Al-4V[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1998, 9(11): 643—649.
- [14] GAONA M, LIMA R S, MARPLE B R. Nanostructured Titania/Hydroxyapatite Composite Coatings Deposited by High Velocity Oxy-fuel (HVOF) Spraying[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 458(1/2): 141—149.
- [15] 贺定勇, 赵秋颖, 赵力东, 等. 喷涂工艺参数对涂层结构和结晶度的影响[J]. 材料研究学报, 2007, 21(6): 659—663.
- HE Ding-yong, ZHAO Qiu-ying, ZHAO Li-dong, et al. Influence of Microplasma Spray Parameters on the Microstructure and Crystallinity of Hydroxyapatite Coatings[J]. Journal of Materials Research, 2007, 21(6): 659—663.
- [16] LUGSCHEIDER E, BOBZIN K, ZHAO L D, et al. Assessment of the Micro Plasma Spraying Process for Coating Application[J]. Advanced Engineering Materials, 2006, 8(7): 635—639.
- [17] INAGAKI M, YOKOGAWA Y, KAMEYAMA T. Formation of Highly Oriented Hydroxyapatite in Hydroxyapatite Titanium Composite Coating by Radio-frequency Thermal Plasma Spraying. Journal of Materials Science[J]. Material in Medicine, 2003, 14(10): 919—922.