

喷涂功率对真空等离子喷涂羟基磷灰石涂层的影响*

常程康 石建民 胡仲寅 黄静琪 丁传贤
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

本文采用真空等离子喷涂设备 (Vacuum Plasma Spray System), 在不偷喷功率下制备了羟基磷灰石涂层, 研究了热喷涂功率对羟基磷灰石涂层材料学特征的影响. 实验中, 使用 X 射线衍射仪, 测定了涂层的相组成. 使用扫描电子电镜, 观察了羟基磷灰石涂层的表面形貌. 研究表明, 热喷涂功率对羟基磷灰石涂层的结构有着重大的影响. 一方面, 随着热喷涂功率的提高, 涂层的非晶化加剧, 涂层中非晶态的羟基磷灰石含量不断增大. 另一方面, 随着热喷涂功率的提高, 羟基磷灰石粉末的熔化状态变好, 颗粒之间的结合能力加强, 涂层的显微结构明显改善.

关 键 词 真空等离子喷涂, 羟基磷灰石, 涂层, XRD 分析, SEM 分析

分 类 号 TQ 174

1 引言

羟基磷灰石是一种生物活性材料, 它具有与人体骨组织中磷灰石相类似的化学组成和晶体结构. 植入生物体内后, 能够与机体骨组织发生界面反应, 形成化学键, 从而促进机体骨组织在其表面生长, 是一种理想的骨置换材料^[1]. 但是, 由于这种材料自身所具有的强度差、脆性大等缺点^[2,3], 使得这种材料只能在无负载的情况下使用, 大大地限制了这种材料的推广应用. 使用涂层技术, 在金属基体的表面制作羟基磷灰石涂层, 将金属材料的优良的力学性能与羟基磷灰石材料的生物活性相结合, 是应用羟基磷灰石材料的一个有效途径^[4,5]. 目前, 制作涂层的方法有很多, 如溶胶-凝胶法、化学气相沉积法、离子溅射法、等离子喷涂法等等. 使用热喷涂技术制备羟基磷灰石涂层是一个行之有效的办法^[6~9]. 1987 年, 荷兰 K. De Groot 教授和美国 S. D. Cook 教授分别报道了等离子喷涂羟基磷灰石涂层应用于临床, 使得对羟基磷灰石材料的研究进入实用阶段.

然而, 由于等离子喷涂是一个非平衡的热力学过程, 在热喷涂过程中, 羟基磷灰石粉末被熔化、加速、沉积到基体表面形成涂层. 在热过程中, 羟基磷灰石发生非晶化、再结晶和热分解等过程, 这已被大量的研究所证实^[10~13]. 这表明, 喷涂工艺对涂层的质量有较大的影响. 因此, 研究二者之间的内在联系, 对羟基磷灰石涂层的研究、应用有一定的现实意义.

本文使用真空等离子喷涂设备, 在不同的喷涂功率下制备了羟基磷灰石涂层. 使用 X

* 1997-06-10 收到初稿, 1997-06-27 收到修改稿

射线衍射仪和扫描电子电镜, 研究了等离子喷涂功率对羟基磷灰石涂层的影响.

2 实验

2.1 羟基磷灰石涂层的制备

实验中采用真空等离子喷涂设备制备羟基磷灰石涂层材料. 设备的工作原理见图 1. 在等离子喷枪的阴极和阳极的两端加上一定的电压, 通过阴、阳两极之间的气体被电离成为等离子体, 具有较高的速度和能量. 向等离子体中输入羟基磷灰石粉末, 在极短的时间内, 羟基磷灰石粉末被熔化、加速, 并最终在金属基体表面上沉积, 形成涂层.

采用的羟基磷灰石粉购自瑞士 SULZER METCO 公司, 其平均粒径为 $100\mu\text{m}$. 金属基体材料选用 TiAlV 合金. 将基体材料加工为 $20\times 10\times 5\text{mm}$ 的试样, 用 Al_2O_3 砂喷砂处理后, 在真空等离子喷涂设备中制备羟基磷灰石涂层. 实验中选用的喷涂参数见表 1.

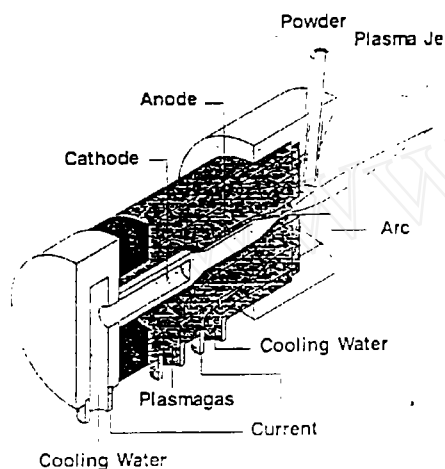


图 1 真空等离子喷涂设备工作原理

Fig.1 Principle of vacuum plasma spray system

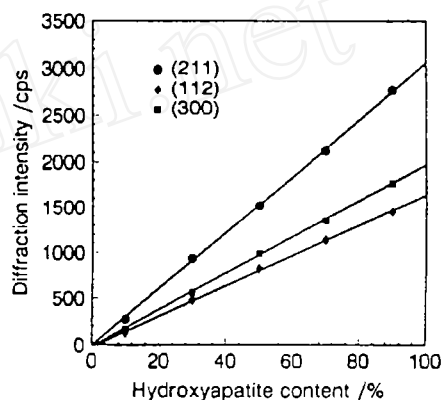


图 2 羟基磷灰石含量与 X 射线衍射强度关系图

Fig.2 Relationship between hydroxyapatite content and diffraction intensity

表 1 真空等离子喷涂参数

Table 1 Spray parameters for vacuum spray of hydroxyapatite coatings

Powder feed gas	Ar, 2.0slpm	Spray gas Ar	35slpm
Powder feed rate	25g/min	Spray gas H ₂	10slpm
Stirrer speed	60rpm	Chamber pressure	150mbar
Powder feed method	inside	Spray distance	275mm
Injector	-10°, ϕ 3.0mm	Spray power	30~50kW
Gun type	F4-VB	Thickness of coating	50 μm
Nozzle size	N25/2 \times 180°, ϕ 8mm		

2.2 涂层的分析方法

使用 X 射线衍射仪对涂层样品的相组成进行分析. 将不同功率下制得的涂层从基体表面剥离, 研磨成细粉, 在 40keV、70mA 的工作条件下进行 X 射线衍射分析. 实验中, 扫描范围 $20^\circ \sim 60^\circ$, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 线, 波长 1.5418\AA . 为了确定涂层中羟基磷灰石晶相的含量,

预先将结晶完全的羟基磷灰石粉末与非晶态羟基磷灰石粉末按 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1 相混合, 测定羟基磷灰石三强线 (211 晶面, 112 晶面, 300 晶面) 的衍射强度, 具体列于表 2, 根据表 2 绘制出的工作曲线如图 2 所示。

表 2 不同羟基磷灰石含量时的衍射强度

Table 2 Diffraction intensity of hydroxyapatite of different weight percentage

Hydroxyapatite percent /%	Intensity /cps		
	(211)	(112)	(300)
10	298	136	177
30	914	469	576
50	1524	802	974
70	2137	1133	1373
90	2751	1466	1771

使用扫描电镜对涂层的表面形貌进行观察。

3 结果和讨论

3.1 喷涂功率对羟基磷灰石涂层 X 射线衍射结果的影响

在不同的喷涂功率下, 由于粉料的熔化状态各不相同, 从而使得制得的羟基磷灰石涂层的 XRD 谱线也有所不同。图 3 给出了喷涂功率分别为 30、35、40.6、45.5kW 时涂层的 XRD 谱线。由图 3(a) 可以看出, 在较低的喷涂功率下 (30kW), 涂层由羟基磷灰石相组成, 没有其它杂质相。当喷涂功率提高时, 涂层的 XRD 谱线开始发生变化, 出现了第二相 (CaO)。与此同时, XRD 谱线中羟基磷灰石晶相的衍射强度不断下降, 涂层中有非晶态的羟基磷灰石产生, 并且其含量也在不断增大。当喷涂功率增大到 45.5kW 时, 在 XRD 谱线中 (图 3(d)) 出现了弥散包, 涂层主要由非晶态的羟基磷灰石组成。

在不同的喷涂功率下制得的羟基磷灰石涂层衍射强度及其相对应的相含量列于表 3, 图 4、图 5 是根据表 3 所作的衍射强度、羟基磷灰石晶相含量与喷涂功率的关系曲线。结果表明, 随着喷涂功率的提高, 羟基磷灰石涂层的衍射强度和晶相含量均随之下降, 而涂层中非晶相含量相应增加。

3.2 喷涂功率对羟基磷灰石涂层的显微结构的影响

使用扫描电子电镜, 不同喷涂功率下制得的羟基磷灰石涂层的表面形貌如图 6 所示。比较不同功率下的涂层显微结构, 可以发现, 喷涂功率对涂层的显微结构有着较为明显的影响。图 6(a) 是未熔化颗粒形成涂层的表面形貌。涂层由粉末堆积而成, 结构非常疏松。粉末的颗粒尺寸为 $5\mu\text{m}$ 左右, 部分颗粒外观呈球形。这表明, 在 30kW 的喷涂功率下, 羟基磷灰石粉末没有被熔化, 平均粒径为 $100\mu\text{m}$ 的粉料, 在高速的等离子体中被粉碎成 $5\mu\text{m}$ 的小颗粒, 这些小颗粒发生部分熔化现象, 形成近球形的颗粒。图 6(b) 是部分粉料完全熔化时涂层的表面形貌。涂层的显微结构中出现了熔化后的颗粒在基体表面摊平的“饼状”结构。在显微结构中还存在着一一定量的未熔化的粉料颗粒, 这些颗粒全部粘附在摊平的“饼状”结构的表面上。涂层的结构比较疏松, 存在着较大的气孔。图 6(c) 是熔化良好的羟基磷灰石涂层的表面形貌。涂层基本上由熔化完全的羟基磷灰石互相粘结而成, 结构致密。在涂层的表面上, 粘附有极少量的羟基磷灰石颗粒。图 6(d) 是过分熔化的羟基磷灰石粉末形成的涂层的表面形貌。在此喷涂功率下, 羟基磷灰石粉末完全熔化, 形成结构致密的涂层。

但是, 由于喷涂功率过高, 使得羟基磷灰石涂层内部产生较大的热应力, 涂层发生开裂, 产生微裂纹.

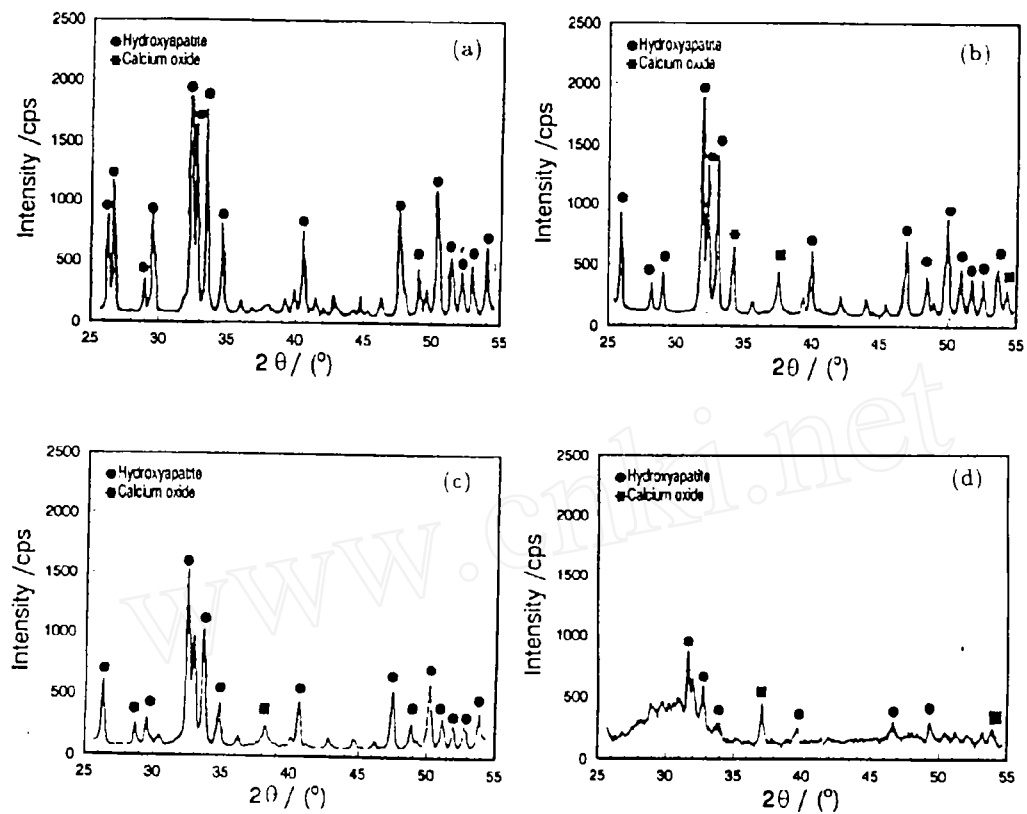


图 3 不同喷涂功率下羟基磷灰石涂层的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of hydroxyapatite coatings sprayed under different power
(a)30kW; (b) 35kW; (c) 40.6kW; (d) 45.5kW

表 3 羟基磷灰石涂层的衍射强度与相含量

Table 3 Diffraction intensity and hydroxyapatite content of coatings under different spray power

Spray power/kW	Diffraction intensity /cps			Hydroxyapatite content /%		
	(211)	(112)	(300)	(211)	(112)	(300)
30	2913	1523	1893	95.3	93.4	96.1
33	2037	1027	1295	66.6	63.6	66.1
35	1383	707	846	45.4	44.3	43.6
38.5	986	513	645	32.4	32.7	33.5
40.6	696	327	437	23	21.5	23.1
42	427	217	283	14.2	14.8	15.3
45.5	253	97	138	8.5	7.6	8.0

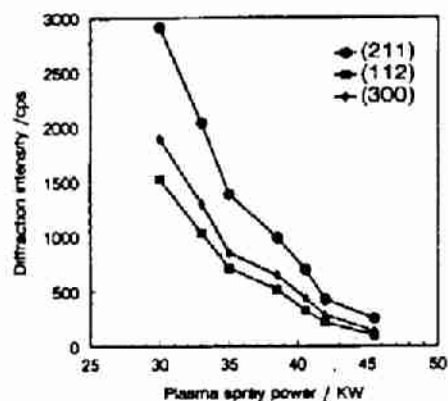


图 4 喷涂功率与衍射强度关系曲线

Fig.4 Relationship between spray power and diffraction intensity of the coatings

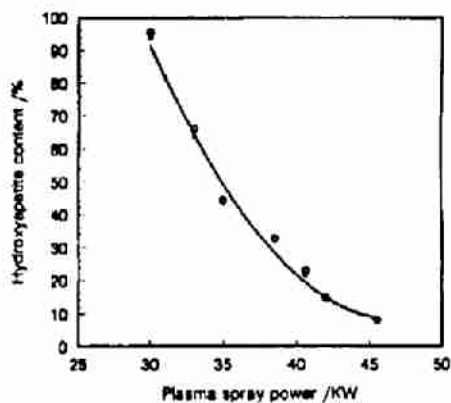


图 5 喷涂功率与羟基磷灰石晶相含量关系曲线

Fig.5 Relationship between spray power and hydroxyapatite content

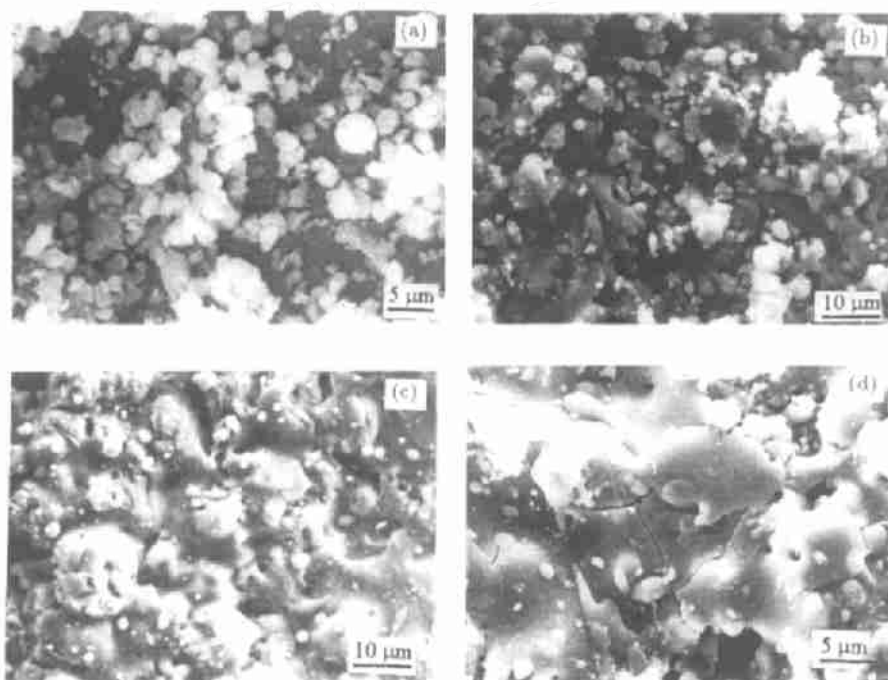


图 6 不同喷涂功率时涂层的显微结构

Fig.6 Morphologies of hydroxyapatite coatings sprayed under different power

(a) 30kW; (b) 35kW; (c) 40.6kW; (d) 45.5kW

4 结论

1. 真空等离子喷涂羟基磷灰石过程中, 羟基磷灰石涂层发生非晶化和热分解, XRD 谱线中有非晶态弥散包和第二相出现。

2. 随着热喷涂功率的提高, 涂层的非晶化加剧, 羟基磷灰石涂层衍射强度和相含量不断降低.

3. 随着热喷涂功率的提高, 羟基磷灰石粉末的熔化状态变好, 形成的涂层显微结构明显改善. 涂层结构从疏松到致密, 从结合较差向结合良好改变.

参 考 文 献

- 1 Larry L H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (7): 1487-1509
- 2 Ahao M, Aohi H, Kato K. *J. Mat. Sci.*, 1981, **16**: 809-812
- 3 Li J, L Hermansson L. *Interceram.* 1990, **39** (2): 13-15
- 4 Gross K A, Berndt C C. *Key Engineering Materials.* 1991, **53-55**: 124-129
- 5 Groot K de. *Interceram.* 1987, **4**: 38-41
- 6 Shirkhanzadeh M. *J. Mat. Sci. Lett.*, 1991, **10**: 1415-1417
- 7 Klimenov V A, Ivanov Y F, Karlov A V, et al. In: Berndt C C ed. *Thermal Spray: Practical solution for Engineering Problems.* Ohio, USA: ASM International. Materials Park, 1996. 445-450
- 8 Hamam J D, Boulware A A, Lucas L C, et al. *J. Thermal Spray Technology.* 1995, **4** (2): 179-184
- 9 Lugscheider E, Weber T, Knepper T M. *Materials Science and Engineering.* 1991, **A139**: 45-48
- 10 Weng J, Wolke J G C, Zhang X D, et al. *J. Mat. Sci. Lett.*, 1995, **15**: 333-335
- 11 Weng J. *Biomaterials.* 1995, **16**: 39-44
- 12 Weng J, Zhang X D. *Bioceramics.* 1994, **7**: 235-240
- 13 Tong Weidong, Cheng Jiyong, Zhang Xingdong. *Biomaterials.* 1995, **16**: 829-832

Effect of Spray Power on Characteristics of Vacuum Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings

CHANG Cheng-Kang SHI Jian-Min HU Zhong-Yin HUANG Jing-Qi DING Chuan-Xian
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

Hydroxyapatite coatings were made under different spray power using a Vacuum Plasma Spray System. The effects of spray power on characteristics of hydroxyapatite coatings were investigated. In the experiment, X Ray Diffractometer and Scanning Electron Microscopy were used to detect phase compositions and microstructures of as-received coatings. The results obtained indicated that, plasma spray power greatly effected the characteristics of the as-received coatings. With the increase of spray power, hydroxyapatite content of as-received coatings decreased, showing the amorphization of coatings was prompted. Also, with the increase of spray power, the melt of hydroxyapatite was improved, the coatings with good microstructures were obtained.

Key words vacuum plasma spray, hydroxyapatite, coating, XRD analysis, SEM analysis