

文章编号: CN31-1363(1999)06-0956-07

## 等离子喷涂 HA/TiO<sub>2</sub> 复合涂层

郑学斌, 周霞明, 张叶方, 丁传贤

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 采用大气等离子喷涂方法, 成功地制备了 HA/TiO<sub>2</sub> 复合涂层, 对复合涂层的结合强度、微观结构、水浸渍下的表面形貌进行了较为深入的研究. 结果表明, 由于 TiO<sub>2</sub> 的加入, HA/TiO<sub>2</sub> 涂层的结合强度明显高于纯 HA 涂层, 而且导致涂层破坏机理由粘附破坏向内聚破坏转化. 这是由于 HA/TiO<sub>2</sub> 的复合缓和了涂层与基体间的膨胀系数失配现象, 改善了涂层与基体之间的结合. SEM 观察显示, HA/TiO<sub>2</sub> 涂层表面有一些细小的裂纹, 但在去离子水中浸泡后就会消失, 而且不容易产生新的裂纹, 这说明 TiO<sub>2</sub> 的加入不但改善了涂层与基体之间的结合, 同时增强了涂层内部颗粒的结合.

**关 键 词:** HA 涂层, TiO<sub>2</sub>, 结合强度, 等离子喷涂

**中图分类号:** TQ 174, O 539 **文献标识码:** A

### 1 引言

羟基磷灰石 (HA) 材料具有优良的生物相容性, 能诱导骨组织在其表面生长, 并与骨组织形成良好的化学键合, 因而在骨外科和牙科手术中得到广泛的应用<sup>[1~3]</sup>. 等离子喷涂 HA 涂层材料解决了 HA 块体机械性能较差, 特别是断裂韧性较小的问题, 在体内负载部位亦能得以应用<sup>[4~6]</sup>. 但是, 涂层与金属基体之间的结合强度不高, 在体内应用一段时间后有可能会发生涂层从基体上剥落的现象. 这已经引起外科手术专家和材料研究工作者的密切关注<sup>[7~8]</sup>, 采取了多种途径试图解决这个问题. Y. Wang 等<sup>[9]</sup>用不同组成的磷灰石层过渡制备 HA 涂层, 并用热等静压 (HIP) 进行后处理, 但对结合强度的提高不大. N. Demonet 等<sup>[10]</sup>制备了等离子喷涂 HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层, 但对涂层结合强度的影响亦不明显, 组成为 HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75 wt% 的涂层, 也仅把结合强度从 HA 涂层的 11.0MPa 提高到 12.6MPa. 用与基体相同成分的粉末, 如 Ti-6Al-4V 来复合 HA 涂层是一种较好的方法, K. A. Khor 等报道用等离子喷涂、高速氧焰 (HVOF) 法制备了 HA/Ti-6Al-4V 复合涂层, 其结合强度可达 20MPa, 但这个数据却是在涂层厚度 <60μm 时所得, 很可能是测试过程中所用的胶渗入到涂层与基体界面的结果<sup>[11]</sup>.

本文采用大气等离子喷涂设备, 以 Ti-6Al-4V 为基体材料, 制备了 HA/TiO<sub>2</sub> 复合涂层, 以期改善涂层与基体之间的结合. 用 ASTM C-633 方法测定涂层的结合强度. 并进行涂层在去离子水中的浸渍试验. 样品的原始形貌及浸泡于水中一段时间后的形貌变化用 SEM 进行观察.

收稿日期: 1998-12-07, 收到修改稿日期: 1999-01-05

作者简介: 郑学斌, 男, 1971 年生, 博士研究生

2 实验

采用粒径分别为 45~160 $\mu\text{m}$  和 15~40 $\mu\text{m}$  的商用 HA 和 TiO<sub>2</sub> 粉末，球磨混合 5h 备用。应用大气等离子喷涂制备 HA/TiO<sub>2</sub> 复合涂层，工作原理见图 1。喷涂参数列于表 1。采用 Ti-6Al-4V 合金作为基体材料。尺寸为 20mm $\times$ 10mm $\times$ 4mm 的片状试样，用于沉积涂层以便进行显微结构观察、相组成分析及在去离子水中的浸渍试验。尺寸为  $\phi$ 25.4mm，长 25.4mm 的圆柱试样，用来测定涂层的结合强度，测试方法按 ASTM C-633 标准进行。测试方法示意图见图 2。为了进行比较，还制备了纯 HA 涂层。涂层的配方组成列于表 2，涂层厚度为 200 $\mu\text{m}$ 。每一种涂层的结合强度为 5 个数据的平均值。

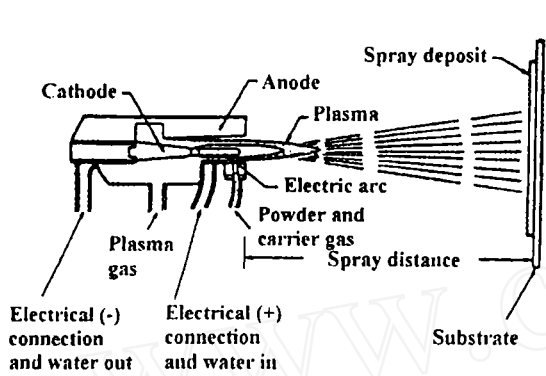


图 1 等离子喷涂原理图 [12]  
Fig. 1 Schematic diagram of plasma spraying

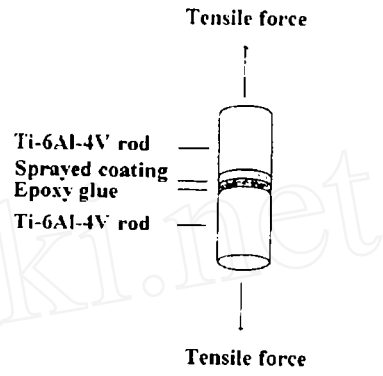


图 2 结合强度测试方法示意图  
Fig. 2 Schematic diagram of bonding strength test

试样经丙酮超声清洗、去离子水淋洗，浸入去离子水中进行浸渍试验。原始涂层及在去离子水中浸泡 1、3、7 天后的涂层形貌由 SEM 观察而得。

表 1 大气等离子喷涂参数  
Table 1 Spray parameters

Plasma gas Ar	45slpm	Powder carrier gas Ar	2.0slpm
Plasma gas H <sub>2</sub>	13slpm	Powder feed rate	25g/min
Spray distance	110mm	Current	650A
Coating thickness	200 $\mu\text{m}$	Voltage	58V

表 2 涂层的配方组成  
Table 2 Components of the coatings

Coating	HA	H8T2	H4T6
HA/wt%	100	80	40
TiO <sub>2</sub> /wt%	0	20	60

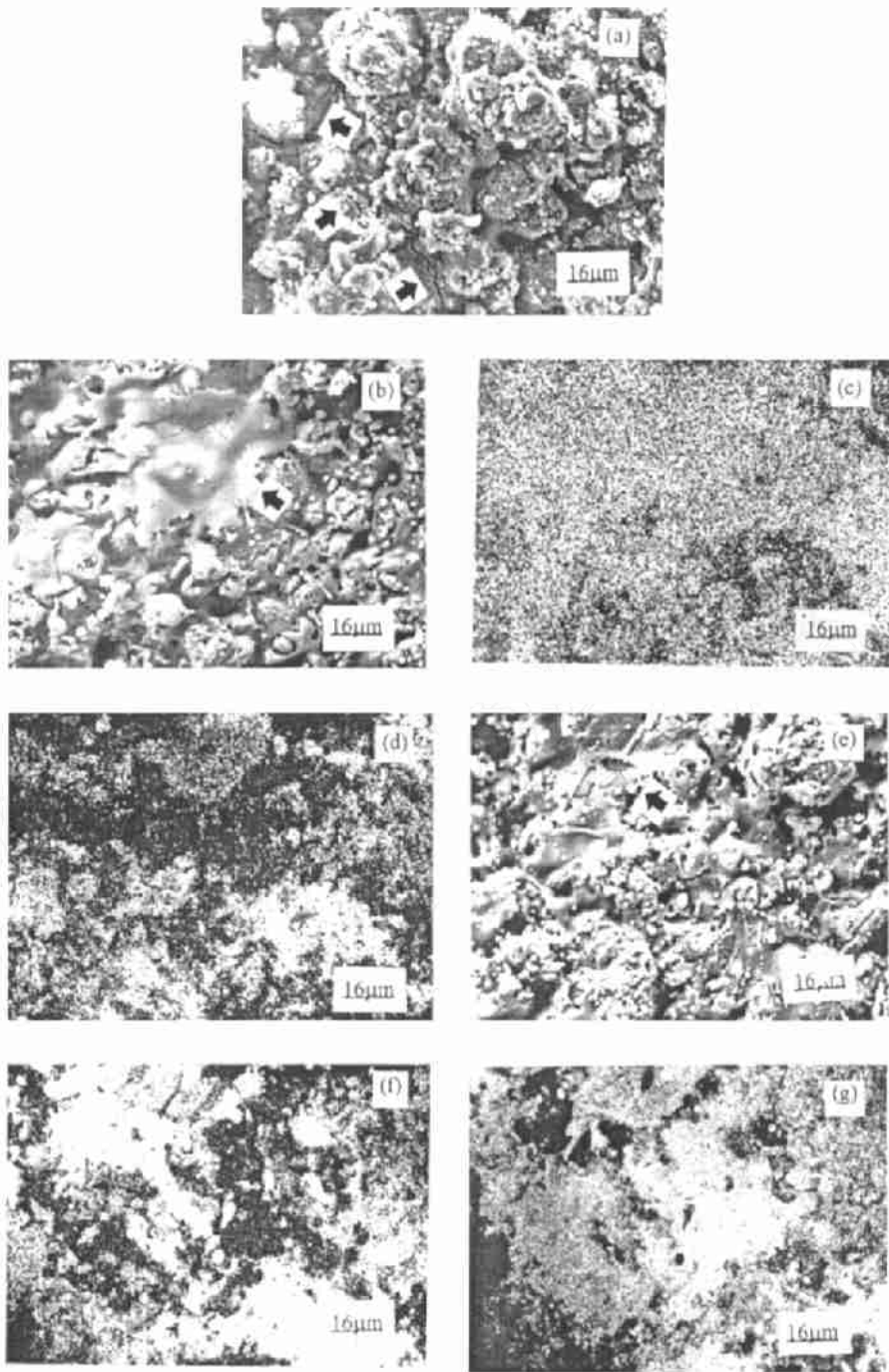


图 3 HA 涂层及 HA/TiO<sub>2</sub> 复合涂层的形貌

Fig. 3 Morphologies of HA coating and HA/TiO<sub>2</sub> coatings

(a) HA coating; (b) H8T2 coating; (c) Ca K $\alpha$  picture for (b); (d) Ti K $\alpha$  picture for (b); (e) H4T6 coating;  
(f) Ca K $\alpha$  picture for (e); (g) Ti K $\alpha$  picture for (e)

### 3 结果与讨论

#### 3.1 表面形貌

图 3 为等离子喷涂 HA 涂层和 HA/TiO<sub>2</sub> 复合涂层的表面形貌. 从图 3a 中可见, HA 涂层表面较为粗糙, 且有不少气孔和裂纹(裂纹见图中箭头所指之处). H8T2 和 H4T6 涂层的表面比 HA 涂层平整, 裂纹较细, 但气孔比 HA 涂层多, 见图 3(b) 和 3(e). 图 3(c)、3(d) 分别为图 3(b) 的 Ca K $\alpha$  和 Ti K $\alpha$  照片. 图 3(c) 和 3(d) 显示, 图 3(b) 中 H8T2 涂层出现裂纹的区域主要是 Ca 富集的区域, 这表明裂纹主要发生在 HA 颗粒之中, 而非发生在 TiO<sub>2</sub> 颗粒之中. 这是由于 HA 的断裂韧性很小. 文献报道为  $1.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ <sup>[4]</sup>, 而 TiO<sub>2</sub> 涂层的断裂韧性约为  $2.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ <sup>[13]</sup>, 故而裂纹主要发生在 HA 富集区域. 图 3(f) 和 3(g) 分别为图 3(e) 的 Ca K $\alpha$  和 Ti K $\alpha$  照片, 图中所示的结果同样表明涂层表面的裂纹主要存在于 HA 富集区域.

#### 3.2 结合强度

在 HA 涂层中加入 TiO<sub>2</sub> 的主要目的是改善涂层与金属基体之间的结合. 图 4 为涂层的结合强度数值. 从图 4 中可见, 纯 HA 涂层的结合强度较小, 为 12.9 MPa, 而 H8T2 和 H4T6 涂层的结合强度分别为 15.8 MPa 和 20.0 MPa. 这个结果表明, 加入 TiO<sub>2</sub> 后, 涂层的结合强度得到很大的改善, 而且 TiO<sub>2</sub> 的含量越高, 这种改善越明显. 涂层强度测试后的断裂面照片列于图 5. 从图 5(a) 所示的 HA 涂层断裂面来看, 仅有极少量的 HA 涂层粘附, 试样断裂面比较完整, 涂层的断裂主要发生在涂层与金属基体的界面. 这说明涂层与基体的结合强度弱于涂层自身的结合力, 涂层的断裂机理主要是粘合破坏 (adhesive failure)<sup>[14]</sup>. 图 5(b)、5(c) 分别是 H8T2、H4T6 涂层的断裂情况, 在断裂面上都有大面积的涂层粘附, 表明涂层的断裂主要发生在涂层的内部, 涂层与基体的界面尚未完全破坏, 涂层的断裂机理主要是内聚破坏 (cohesive failure)<sup>[14]</sup>. 这一结果表明, 用 TiO<sub>2</sub> 复合 HA 涂层, 改变了涂层的断裂方式, 涂层与基体的结合强度超过了涂层自身的强度, 使得涂层的断裂机理从粘合破坏向内聚破坏转变.

HA 涂层的结合强度较小, 主要是源于 HA 与 Ti 合金之间的热膨胀系数失配<sup>[15]</sup>. HA 的线膨胀系数约为  $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>[16]</sup>, 而 Ti-6Al-4V 的线膨胀系数只有  $8.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . 在等离子喷涂过程中, 热膨胀系数失配会造成涂层的热应力在涂层与基体的界面处集中, 故而 HA 涂层的断裂主要发生在界面处. 由于 TiO<sub>2</sub> 的加入, 可以改变涂层的热膨胀系数. TiO<sub>2</sub> 的线膨胀系数为  $8.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ <sup>[17]</sup>, 与基体的膨胀系数比较接近. 不同成分配比的 HA/TiO<sub>2</sub> 涂

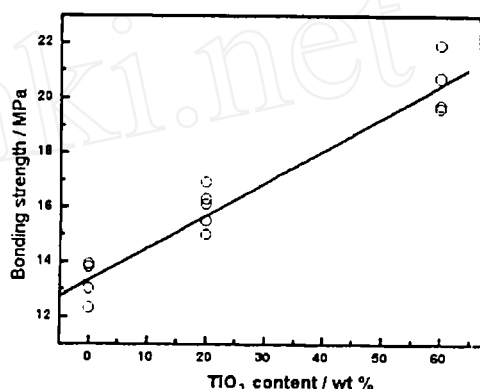


图 4 涂层的结合强度随掺入的 TiO<sub>2</sub> 重量分数变化情况

Fig. 4 Variation of bonding strength of the coatings with TiO<sub>2</sub> content in the coatings

层材料的理论线膨胀系数  $\alpha_r$  可用 Turner 式估算而得<sup>[18]</sup>：

$$\alpha_r = (\alpha_1 k_1 F_1 / \rho_1 + \alpha_2 k_2 F_2 / \rho_2) / (k_1 F_1 / \rho_1 + k_2 F_2 / \rho_2)$$

式中  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  分别为 HA 和  $\text{TiO}_2$  的线膨胀系数,  $k_1$  和  $k_2$  为组份的体积弹性模量,  $F_1$  和  $F_2$  为组份的重量分数,  $\rho_1$  和  $\rho_2$  为组份的密度. 算出的 HA/ $\text{TiO}_2$  涂层的热膨胀系数列于表 3. 从表 3 可见, 在 HA 涂层中加入  $\text{TiO}_2$ , 可以减小涂层的热膨胀系数, 缓和涂层与金属基体之间的热膨胀失配, 从而降低涂层与基体界面的热应力, 提高了涂层的结合强度.

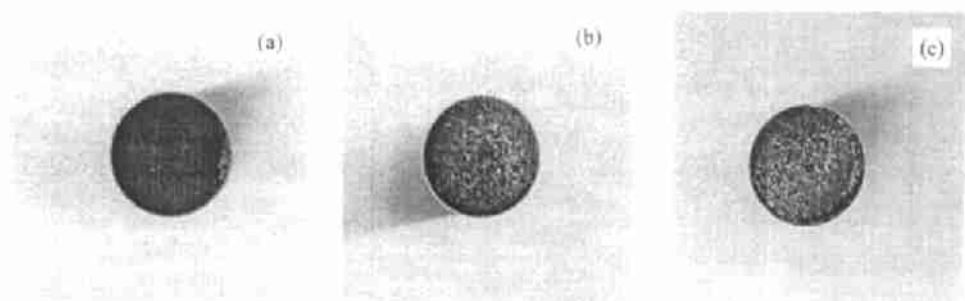


图 5 涂层断裂面形貌

Fig. 5 Images of fracture surfaces for the coatings after bonding strength test

(a) HA coating; (b) H8T2 coating; (c) H4T6 coating

表 3 涂层的理论线膨胀系数

Table 3 Calculated linear thermal expansion coefficients for the coatings

Coating	HA	H8T2	H4T6
$\alpha_r / 10^{-6} \text{K}^{-1}$	15.0	14.0	11.9

### 3.3 浸渍试验

HA 涂层和 H4T6 涂层分别在去离子水中浸渍 1、3、7 天, 并观察其表面形貌. 图 6 为 HA 涂层的形貌变化. HA 涂层在去离子水中浸泡一天后, 部分涂层溶解, 表面的裂纹已清楚可见 (图 6a). 随着浸泡时间的增加, 涂层表面凸出的微小颗粒溶解, 涂层表面较为平整, 表面的裂纹逐渐增多, 且愈加明显, 见图 6(b) 和 6(c). H4T6 涂层经去离子水浸渍后的形貌变化见图 7. 从图 7(a) 可见, 涂层浸泡 1 天后, 表面未见明显的裂纹. 然而, 图 3(e) 所示的涂层原始表面上却有一些裂纹, 而且主要处于 HA 富集区域. HA 的热膨胀系数比  $\text{TiO}_2$  大, 高温冷却过程中会受到来自  $\text{TiO}_2$  颗粒的拉应力作用. 此外, HA 的断裂韧性较低 (约为  $1 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ), 因而易于在 HA 富集区域出现裂纹. 当涂层浸于去离子水中后, HA 颗粒会有部分溶解. 当局部富集的 HA 溶解后, 裂纹也随之消失. H4T6 试样在水中浸泡 3 天后, 涂层表面仍未见明显的裂纹, 随着浸渍时间的增长, 涂层进一步溶解, 才出现非常少的细小裂纹. 这表明,  $\text{TiO}_2$  的掺入有助于涂层内部颗粒之间的结合.

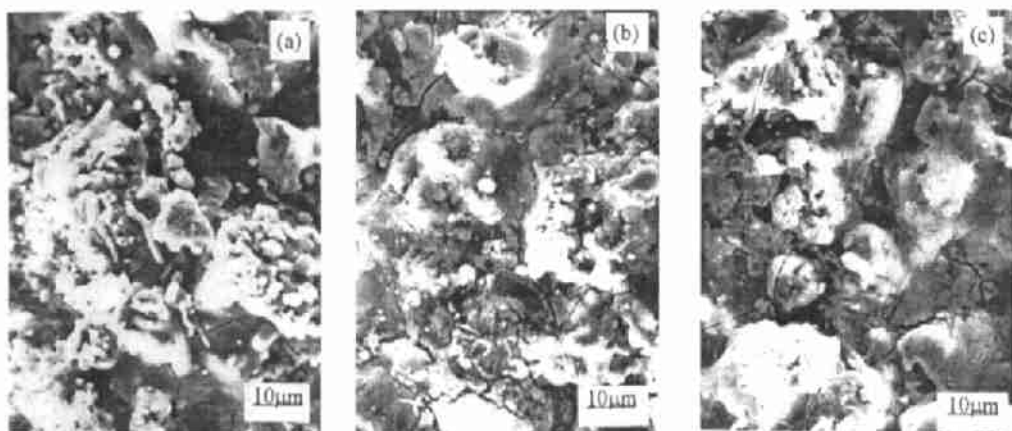


图 6 HA 涂层在去离子水中浸泡一段时间后的形貌变化

Fig. 6 Morphologies of HA coatings after immersion in deionized water for (a) 1 day; (b) 3 days and (c) 7 days

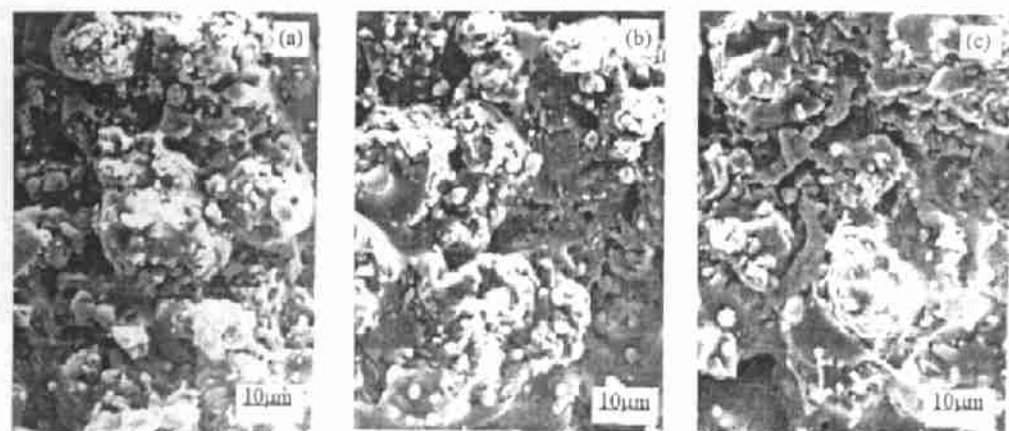


图 7 H4T6 复合涂层在去离子水中浸泡一段时间后的形貌变化

Fig. 7 Morphologies of H4T6 coatings after immersion in deionized water for (a) 1 day; (b) 3 days and (c) 7 days

#### 4 结论

1. 采用大气等离子喷涂方法成功地制备了 HA/TiO<sub>2</sub> 复合涂层。
2. 在 HA 涂层中加入 TiO<sub>2</sub>，明显改善 HA 涂层与金属基体之间的结合，提高涂层的结合强度，并使涂层破坏机理由粘附破坏向内聚破坏转化。
3. 在 HA 涂层中加入 TiO<sub>2</sub>，降低涂层的膨胀系数，缓和涂层与基体之间膨胀系数失配现象，这是涂层结合强度提高的主要原因，涂层中 TiO<sub>2</sub> 含量越高，涂层的膨胀系数越小，对结合强度的提高也越明显。
4. 复合涂层表面有一些较细的裂纹，主要存在于 HA 富集的区域。涂层经去离子水浸渍后，裂纹消失，而且几乎没有新的裂纹产生。这表明，TiO<sub>2</sub> 的加入不仅改善涂层与基体之间的结合，同时增强了涂层内部颗粒的结合。

## 参考文献:

- [1] Jarcho T, Kay J F, Gumaer K I, *et al.* *J. Bioeng.*, 1977, **1**: 79–92.
- [2] Hench L L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (7): 1487–1510.
- [3] Groot K de. *Biomaterials*, 1980, **1**: 47–50.
- [4] Suchanek W, Yoshimura M. *J. Mater. Res.*, 1998, **13**: 94–117.
- [5] Klein C P A T, *et al.* *J. Biomed. Mater. Res.*, 1991, **25**: 53–65.
- [6] De Groot K, *et al.* *J. Biomed. Mater. Res.*, 1987, **21**: 1375–1387.
- [7] Cook S D, Thomas K A, Kay J F. *Clin. Orthop.*, 1991, **265**: 280–290.
- [8] Collier J P, *et al.* *J. Arthroplasty*, 1993, **8**: 389–392.
- [9] Wang Y, Khor K A, Cheang P. *J. Therm. Spray Tech.*, 1998, **7** (1): 50–57.
- [10] Demonet N, *et al.* In: Sedel L, Rey C, ed. *Proceedings of the 10th International Symposium on Ceramics in Medicine*. Paries, 1997. 275–278.
- [11] Khor K A, Yip C S, Cheang P. *J. Therm. Spray Tech.*, 1997, **6** (1): 109–115.
- [12] Fauchais P, Coudert J F, Vardelle M, *et al.* In: Suryanarayanan R, ed. *Plasma Spraying: Theory and Applications*. Singapore: World Scientific. 1993. 61–94.
- [13] 李剑峰. 中国科学院上海硅酸盐研究所硕士论文. 1996. 25.
- [14] Silva P L, Santos J D, Monteiro F J. In: Sedel L, Rey C, ed. *Proceedings of the 10th International Symposium on Ceramics in Medicine*. Paries, 1997. 49–52.
- [15] Heimann R B, Kurzweg H, Vut A. In: Coddet C, ed. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*. Nice, France, 1998. 999–1005.
- [16] DeWith G, Corbijn A J. *J. Mater. Sci.*, 1989, **24**: 3411–3415.
- [17] Goldsmith A, Waterman T E, Hirschhorn H J. *Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials* (Vol 3). Pergamon Press, 1961. 243.
- [18] 奚同庚. 无机材料热物性学. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 256–258.

Plasma Sprayed HA/TiO<sub>2</sub> Composite Coatings

ZHENG Xue-Bin, ZHOU Xia-Ming, ZHANG Ye-Fang, DING Chuan-Xian  
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** HA/TiO<sub>2</sub> composite coatings were fabricated successfully via atmospheric plasma spraying, whose bonding strength, microstructure and surface morphology after immersion in deionized water were investigated. The obtained results reveal that the bonding strengths of HA/TiO<sub>2</sub> composite coatings are much higher than that of HA coating and the fracture mechanism of the coating changes from adhesive failure to cohesive failure owing to the addition of TiO<sub>2</sub> in the coating. The reason for this is the addition of TiO<sub>2</sub> in the coating reduces the mismatch of thermal expansion coefficient between the coating and the substrate. SEM observation shows that there are some micro cracks in the composite coatings which disappear after immersion in deionized water for a day, and almost no new cracks generate again. This means that both the adhesive strength and the cohesive strength are improved by the addition of TiO<sub>2</sub> in the coating.

**Key words** HA coating, TiO<sub>2</sub>, bonding strength, plasma spraying