

# 喷涂距离和喷涂功率对羟基磷灰石涂层的影响\*

郑学斌 黄民辉 黄静琪 张叶方 丁传贤

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

## 摘 要

本文以 Ti-6Al-4V 合金为基体材料,采用等离子喷涂方法,在不同喷涂距离和喷涂功率下制备羟基磷灰石(HA)涂层,研究喷涂距离和喷涂功率这两个重要的喷涂参数对涂层结构和组成的影响.使用扫描电子显微镜(SEM)观察了羟基磷灰石涂层的形貌.涂层的相组成由X射线衍射谱仪(XRD)分析而得.并使用X射线荧光谱仪(XRF)测定了涂层的Ca/P摩尔比.研究表明,喷涂距离对羟基磷灰石涂层的形貌、相组成以及Ca/P摩尔比有着明显的影响.随着喷涂距离的增大,羟基磷灰石粉末的熔化状态得到改善,涂层的显微结构较为致密.然而,喷涂距离的增大使得涂层的非晶化更加严重,涂层中非晶相含量增大.在实验范围内,喷涂功率对涂层结构和相组成的影响不明显. Ca/P比测定显示,等离子喷涂羟基磷灰石涂层均为缺磷涂层, Ca/P比随喷涂距离的增大而降低,随喷涂功率的增大而增大.

**关键词** 羟基磷灰石涂层, 等离子喷涂, 喷涂距离, 喷涂功率, Ca/P 摩尔比  
**分类号** O 646

## 1 引言

羟基磷灰石具有与人体骨和牙齿中主要矿物质磷灰石相类似的化学组成和晶体结构<sup>[1,2]</sup>.合成的羟基磷灰石材料,具有优良的生物相容性和生物活性,已经在骨外科和牙科手术中作为置换或修复材料得到广泛应用<sup>[3]</sup>.但是,羟基磷灰石的机械性能较差,特别是断裂韧性较小,因此不能被使用在体内的负载部位,大大地限制了它的应用.为了解决这个问题,人们以金属或合金为基体材料发展了羟基磷灰石涂层.这种材料集金属与羟基磷灰石的优点于一身,既具有金属材料优良的力学性能,又具有羟基磷灰石良好的生物活性.制备羟基磷灰石涂层材料的方法有很多,如化学气相沉积法、溶胶-凝胶法、离子溅射法等等.其中,使用等离子喷涂技术制备羟基磷灰石涂层已成为行之有效的方法之一<sup>[4~7]</sup>.以Ti或Ti合金为基体的等离子喷涂羟基磷灰石涂层已在临床上被广泛采用<sup>[8,9]</sup>.

在等离子喷涂过程中,羟基磷灰石粉末被熔化、加速并沉积到基底表面形成涂层.在这个过程中,羟基磷灰石会发生结构和组成的改变,涂层与原始粉末有很大的区别.

本文使用大气等离子喷涂设备,以Ti-6Al-4V合金为基体材料,在不同喷涂距离和喷涂功率下制备了羟基磷灰石涂层,并研究这两个重要的喷涂参数对涂层结构和相组成的影响.

\* 1998-09-05 收到初稿, 1998-09-23 收到修改稿

郑学斌:男, 1971年生, 博士生

## 2 实验

应用大气等离子喷涂设备 (Sulzer Metco, Switzerland), 在不同的喷涂距离和喷涂功率下制备羟基磷灰石 (HA) 涂层. HA 原始粉末为商用 Amdry 6021, 其形貌见图 1. 等离子喷涂的工作原理见图 2. 在等离子喷枪的阴极和阳极的两端加上一定的电压, 等离子气体在阴、阳极之间电离成等离子体. 等离子体具有很高的温度和速度. 送入等离子体中的 HA 粉末, 在极短的时间内被熔化、加速, 并在 Ti-6Al-4V 基体上沉积, 形成涂层. 喷涂距离是指从等离子喷枪的出口到基体之间的距离. 喷涂功率是指喷涂过程中输入喷枪的电流和电压的乘积. 喷涂参数见表 1.

使用 SEM 对 HA 涂层的形貌进行观察. 涂层的相组成由 XRD 分析而得. 应用 XRF 测定涂层的 Ca/P 摩尔比.



图 1 HA 原始粉末的形貌

Fig. 1 Morphology of as-received HA powders

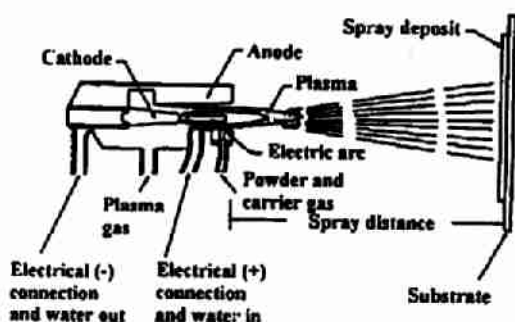


图 2 等离子喷涂的工作原理<sup>[10]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of plasma spraying

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

Plasma gas Ar	40slpm	Powder carrier gas	Ar, 2.0slpm
Plasma gas H <sub>2</sub>	10slpm	Powder feed rate	25g/min
Spray distance	70, 90, 110, 130mm*	Current	550, 600, 650, 700, 750A**
Coating thickness	200μm	Voltage	58V

\* Maintain current at 650A; \*\* Maintain spray distance at 90mm

## 3 结果与讨论

### 3.1 涂层形貌

在不同喷涂距离下制备的 HA 涂层形貌见图 3. 图 3(a) 显示, 喷涂距离为 70mm 时的涂层是由呈球状和半球状尺寸大小不同的团聚体构成, 这表明在喷涂的过程中 HA 粉末熔化得并不完全. 图 3(b) 和 3(c) 为喷涂距离 130mm 时 HA 涂层形貌, 涂层基本上是由熔化较为完全的 HA 粉末互相粘结而成, 结构致密, 呈现摊平的“饼状”结构. 实验结果表明, 随着

喷涂距离的增大, 涂层的熔化状态得到明显的改善. 这是由于增大喷涂距离, 粉末在射流中的居留时间增加, 导致粉末熔化状态的改善, 因而得到较好致密的 HA 涂层.

图 4 给出不同喷涂功率下制备的 HA 涂层形貌. 从图 4 可以看出, 当喷涂功率从 32kW 增大到 44kW 时, 并没有引起涂层形貌明显的改变. 喷涂功率的增大必然导致等离子射流温度的升高. 然而, HA 粉末在射流中居留的时间极短 (约  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  s)<sup>[10]</sup>. 图 4 的结果说明, 在如此短的时间内, 在本工作的喷涂功率范围内射流温度的增大并没有对 HA 粉末的熔化状态产生明显的改善.

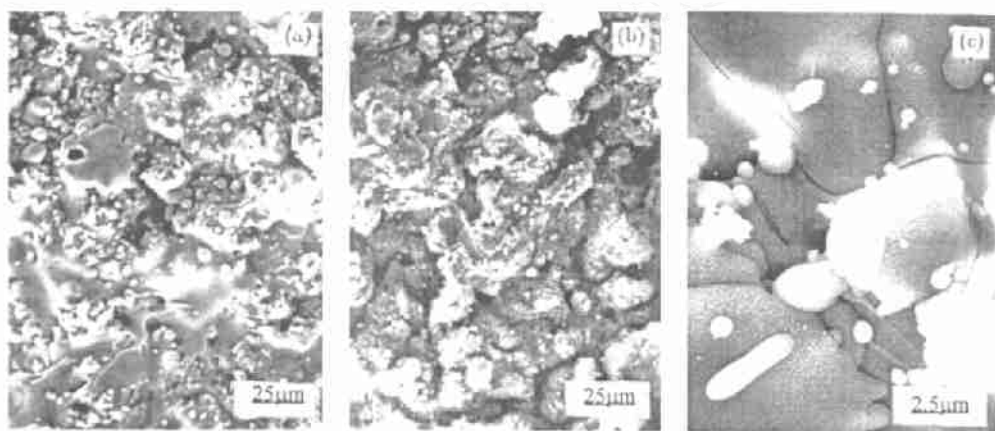


图 3 不同喷涂距离下的 HA 涂层表面形貌

Fig. 3 Morphologies of HA coatings under different spray distances

(a) 70 mm; (b) 130 mm; (c) higher magnification for 130 mm

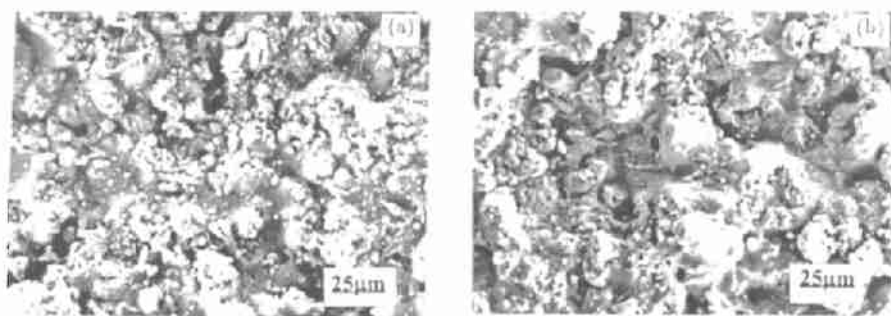


图 4 不同喷涂功率下的 HA 涂层表面形貌

Fig. 4 Morphologies of HA coatings under different spray powers

(a) 32kW; (b) 44kW

### 3.2 涂层相组成

不同喷涂距离和喷涂功率下的 HA 涂层的 XRD 图谱见图 5. 作为比较, 原始 HA 粉末的图谱也列于图 5. 与原始粉末相比, HA 涂层含有一些非晶相和新相, 如 CaO 和  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (TCP). 比较图 5(b) 与 5(c), 在喷涂距离较大情况下, HA 涂层非晶化比较严重. 非晶化的形成主要是由于在高温下熔化的颗粒被喷涂在基底上时激冷所致. 喷涂距离的增大, 增加了粉末在等离子射流中的居留时间, 改善了粉末的熔化状态, 导致涂层的非晶化较为严重.

而图 5(d) 与 5(e) 显示, 喷涂功率从 32kW 增大到 44kW, 并没有引起 HA 涂层 XRD 图谱明显的变化. 这表明喷涂功率的增大并没有显著改变 HA 涂层的结晶度.

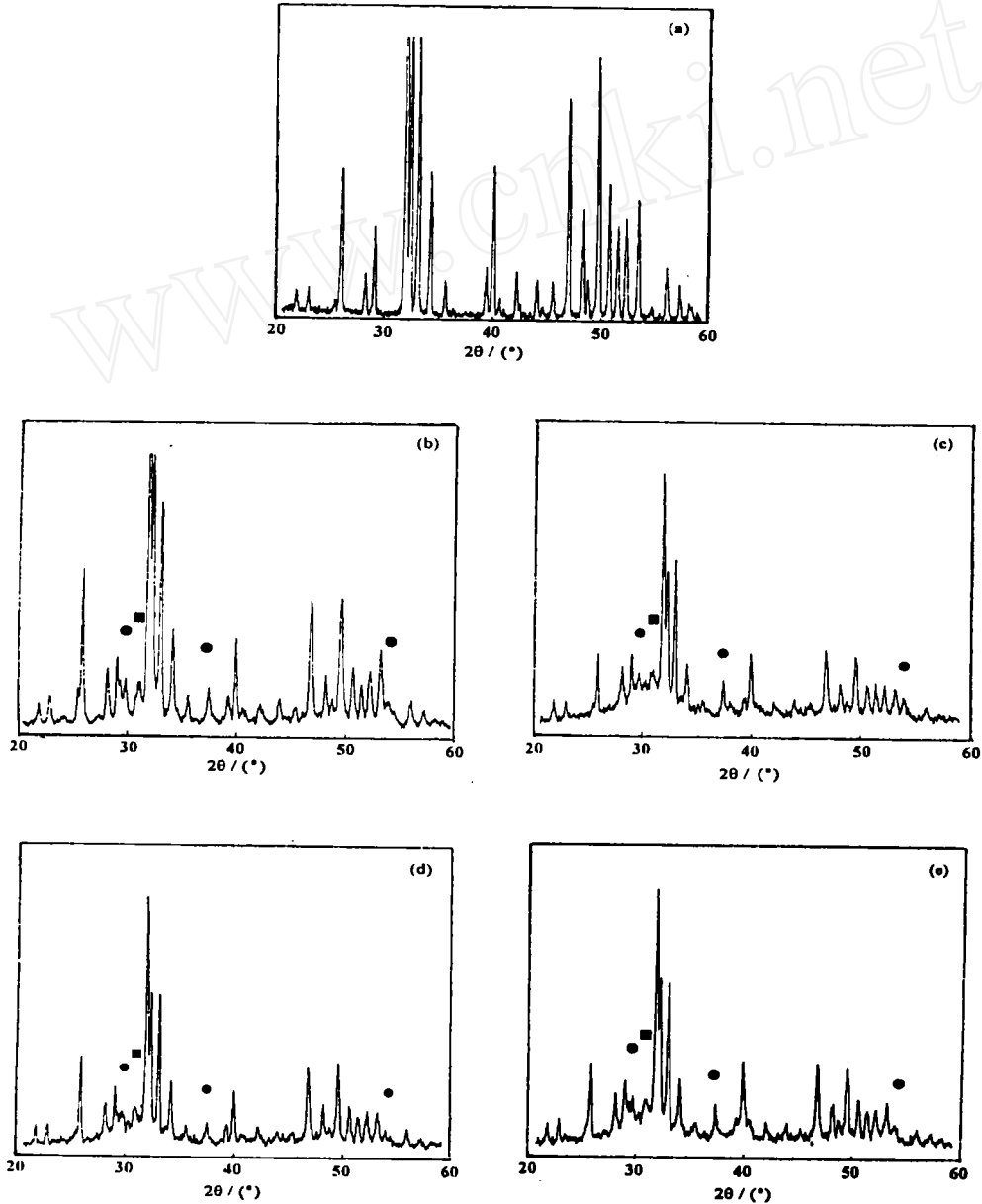


图 5 HA 原始粉末及涂层的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns for HA as-received powder and coatings under different spray distances and spray powers

(a) HA powder; (b) 70 mm, 38KW; (c) 130 mm, 38KW; (d) 32KW, 90mm, (e) 44KW, 90mm

■: TCP; ●: CaO

### 3.3 涂层的 Ca/P 摩尔比

Ca/P 摩尔比是羟基磷灰石材料的重要表征. 本项工作中, X 射线荧光分析谱仪 (XRF)

被用来测定 HA 涂层的 Ca/P 比, 结果见图 6. 从图 6 中可见, 所有的 HA 涂层的 Ca/P 摩尔比均大于纯 HA 的 Ca/P 比数值 (1.67). 这是在喷涂过程中 HA 粉未经熔化、冷却、凝固等步骤, 形成 CaO、TCP 等新相以及  $P_2O_5$  的升华所致. 图 6(a) 所示的不同喷涂距离下的 Ca/P 比表明, 在喷涂距离 70 和 90 mm 时的 Ca/P 比的数值比在 110 和 130 mm 时的数值大.

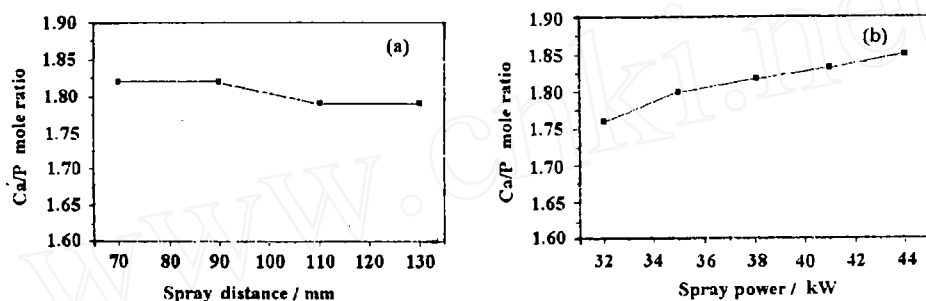


图 6 HA 涂层的 Ca/P 摩尔比

Fig. 6 Ca/P mole ratio for HA coatings under (a) different spray distances and (b) different spray powers

等离子射流的温度极高, 大大高于 HA 的分解温度和  $P_2O_5$  的升华温度. 在等离子射流中, HA 能较容易地分解,  $P_2O_5$  也能较容易地升华. 但是, 由于 HA 粉末在射流中的居留时间太短, 使得 HA 分解和  $P_2O_5$  升华过程不能进行得完全. 因此增大喷涂距离, 也就是增加粉末在射流中的居留时间, 往往会使这些过程进行得完全一些. 然而, 作为 Ca/P 比增大的主要原因,  $P_2O_5$  的升华并不需要极高的温度, 仅为  $360^{\circ}\text{C}^{[11]}$ , 因而升华过程并不只是在射流中发生, 同时也能在基底上发生. 所以, 在探究  $P_2O_5$  升华过程时, 还得考虑另一个因素, 即基底的温度. 当喷涂距离减少时, 基底的温度会升高, 因为基底离等离子喷枪的出口较近. 而离喷枪出口较近处的射流温度较高. 当熔化的粉末被喷涂到基底上后, 会在几十微秒这样极短的时间内冷却. 但是, 由于离喷枪出口处的射流温度较高, 熔化的 HA 粉末的降温速率显著下降, 可以延长 HA 粉末以熔融状态存在的时间, 这亦对  $P_2O_5$  的升华较为有利. 从上面的讨论可知, 喷涂距离对 Ca/P 比的影响体现在两个方面: 一方面, 增大喷涂距离, 就增加 HA 粉末在射流中的居留时间, 导致 Ca/P 比上升; 另一方面, 增大喷涂距离, 又降低基底温度, 加速 HA 熔融粉末的冷却, 导致 Ca/P 比下降. 由于 HA 粉末在射流中的居留时间很短, 因此前者对 Ca/P 比的影响并不大, 而後者的影响则较为明显. 因此, 当喷涂距离增大时, Ca/P 比呈下降趋势.

不同喷涂功率下的 HA 涂层的 Ca/P 比见图 6(b). 随着喷涂功率的增大, Ca/P 比单调上升. 这是由于随着喷涂功率的增大, 射流温度和基底温度均相应升高, 引起  $P_2O_5$  的升华加剧所致.

## 4 结论

1. 等离子喷涂 HA 涂层的结构和组成, 与喷涂距离有很大的关系. 涂层的形貌显示, 随着喷涂距离从 70 mm 增大到 130 mm, 涂层颗粒熔化较好, 涂层结构变得致密. 这是由于增大喷涂距离, 增长了粉末在等离子射流中的居留时间, 提高了粉末的熔化状态. 然而, 喷涂距离的增大, 涂层的非晶化亦比较严重, 这也与粉末的熔化状态有关.

2. 在本工作的研究条件下, 喷涂功率的增大对等离子喷涂 HA 涂层的结构和组成的影响并不明显.

3. XRF 测定的 HA 涂层 Ca/P 比表明, 等离子喷涂 HA 涂层均为缺磷涂层, Ca/P 比随着喷涂距离的增大呈下降趋势, 随着喷涂功率的增大而增大.

### 参 考 文 献

- 1 Hulbert S F, Bokros J C, Hench L L, *et al.* In: Vincenzini P ed. High Tech Ceramics. Amsterdam: Elsevier, 1987. 189-213
- 2 Hench L L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (7): 1487-1510
- 3 Groot K de. *Biomaterials*, 1980, **1**: 47-50
- 4 Shirkhanzadeh M. *J. Mat. Sci. Lett.*, 1991, **10**: 1415-1417
- 5 Klmenov 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
- 6 Hamam J D, Boulware A A, Lucas L C, *et al.* *J. Thermal Spray Technology*, 1995, **4** (2): 179-184
- 7 Lugscheider E, Weber T, Knepper T M. *Materials Science and Engineering*, 1991, **A139**: 45-48
- 8 Khor K A, Yip C S and Cheang P. *J. Therm. Spray Thchnol.*, 1997, **6** (1): 109-115
- 9 Geesink R G T. *Clin. Orthop.*, 1990, **261**: 39-58
- 10 Fauchais P, Coudert J F, Vardelle M, *et al.* In: Suryanarayanan R. ed. Plasma Spraying: Theory and Applications. Singapore: World Scientific, 1993. 61-94
- 11 Dean J A. 兰氏化学手册 (第十三版), McGraw-Hill Book Company, 1985. 4-85

## Effect of Spray Distance and Spray Power on Properties of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings

ZHENG Xue-Bin HUANG Min-Hui HUANG Jing-Qi

ZHANG Ye-Fang DING Chuan-Xian

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

### Abstract

Hydroxyapatite (HA) coatings on Ti-6Al-4V substrate were prepared by atmospheric plasma spraying method under a variety of spray distances and spray powers. The structure of HA coatings were then studied by Scanning Electron Microscopy (SEM), and X-ray Diffractometer (XRD) was applied to determine the phase composition of the coatings. The Ca/P mole ratios of the coatings were examined by X-ray Fluorescopy (XRF). Experimental results indicated that with the increase of spray distance, the melting state of the HA coating was improved but the crystallinity of coating was reduced. However, the surface images and crystallinity of coatings were not influenced by spray power significantly. The Ca/P ratio showed a higher value at shorter spray distance but increased with increase in spray power.

**Key words** HA coating, plasma spraying, spray distance, spray power, Ca/P mole ratio