

# 等离子体喷涂羟基磷灰石涂层的化学不均匀性

吕宇鹏, 肖桂勇, 李士同

(山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061)

**摘要:** 采用等离子喷涂法制备了羟基磷灰石(HA)涂层,将涂层沿平行和垂直表面方向抛光试样表面,用电子探针微分析仪和X射线衍射仪等手段研究了试样的显微组织、成分分布和相组成等。结果表明,等离子喷涂HA涂层中存在化学成分和相组成等的均匀性,表现为显微组织中衬度的差别。其中低磷、低氧区主要由非晶相、分解相和重结晶相组成。等离子喷涂时,HA粉末颗粒内外熔融程度的差异导致涂层相组成的不均性。热处理可消除涂层组分的不均匀性,但会导致涂层内部裂纹的产生或扩展。

**关键词:** 羟基磷灰石; 等离子喷涂; 涂层; 化学不均匀性

**中图分类号:** TG174; R318

**文献标识码:** A

## Chemical Inhomogeneity of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings

LÜ Yu-Peng, XIAO Gui-Yong, LI Shi-Tong

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

**Abstract:** Hydroxyapatite (HA) coatings were fabricated using plasma spraying method. The samples were polished along the direction parallel and vertical to the coating surface, respectively. Microstructure, element distribution and phase composition of the surface and cross-section of coatings were examined by a JXA-8800R electron probe microanalyser (EPMA) with a Link ISIS300 energy spectrum analyzer and a D/max- $\gamma$ B X-ray diffractometer (XRD). The results show that there exists chemical inhomogeneity in terms of chemical composition and phases in the coatings, corresponding to color differences in back scattering electron (BSE) images. The micro-regions with low P and low O contents are composed of amorphous, decomposed and recrystallized Ca-P phases. The difference in molten degrees of HA particles during plasma spraying results in the inhomogeneity. Heat treatment eliminates the chemical inhomogeneity but results in the formation or spreading of cracks within the coatings.

**Key words:** hydroxyapatite; plasma spraying; coating; chemical inhomogeneity

羟基磷灰石(HA)作为生物活性涂层材料受到人们的关注,并在临床上获得应用<sup>[1]</sup>。通常采用等离子喷涂法在金属基体上制备HA涂层,以提高植入材料的表面生物活性和屏蔽金属离子释放等。关于HA涂层的应用效果依然存在争论,人们主要担心HA涂层植入后的长期稳定性<sup>[2]</sup>。

为此,研究者们制备梯度涂层、复合涂层等以提高涂层-基体的界面结合强度,并获得了较好的结果<sup>[1-6]</sup>。HA粉末颗粒在等离子体喷涂过程中会发生分解,产生非晶化并导致涂层结晶度的降低。低结晶度有利于涂层的生物活性和骨生长<sup>[7,8]</sup>,但高结晶度涂层具有长期生物活性并屏蔽离子释放<sup>[9,10]</sup>。热处理可提高涂层的结晶度<sup>[11-13]</sup>。HA涂层经热处理后,

其中绝大多数分解相和非晶相可转变为完整的HA晶相,相变应力会导致涂层力学性能的降低<sup>[12]</sup>。

HA涂层的组织与组分不均匀性与其结晶度相关,这种不均匀性会影响涂层的耐体液浸蚀和界面结合等性能,进而影响其长期稳定性<sup>[14-16]</sup>。本工作探查了涂层化学不均匀性对其结构的影响,并研究了造成上述不均匀性的原因。

## 1 实验方法

基体材料为工业钛板TA2。喷涂前,将基体材料进行清洗和喷砂粗化处理。利用Sulzer Metco 9M大气等离子喷涂系统制备涂层,采用30~40kW喷涂功

率和 80 ~ 120mm 喷涂距离为主要的工艺参数. HA 粉末的颗粒直径均为 10 ~ 20 $\mu\text{m}$  和 60 ~ 80 $\mu\text{m}$ , 其制备的涂层分别称为 FHA 和 CHA 涂层. 涂层制作完毕后, 在无水乙醇中超声清洗 5min, 以除去表面粘附不牢的颗粒和其它附着物. 部分涂层试样进行 650 $^{\circ}\text{C}$   $\times$  2h 的热处理. 涂层样品沿垂直于和平行于界面方向磨制并抛光, 以进行组织和成分分析. 将熔融粒子在树脂中镶嵌, 然后经磨制和抛光后进行形态和成分分析. 用日本产 D/max- $\gamma\text{B}$  型 X 射线衍射仪 (CuK $\alpha$ ) 检测样品中的相组成, 使用的  $2\theta$  扫描范围为  $10^{\circ}$  ~  $60^{\circ}$ , 管压 40kV, 管流 100mA; 采用 JXA-8800R 型电子探针分析仪 (EPMA) 及 Link ISIS300 能谱附件拍摄试样的二次电子 (SE) 与背散射电子 (BSE) 形貌及线、面成分分布图, 仪器的加速电压为 20kV, 工作距离为 11mm, 试样表面预先经喷碳处理.

2 结果与讨论

2.1 涂层表面的显微组织

图 1 为 HA 涂层的表面形貌和抛光面的显微组织. 涂层表面粗糙, 分布有微孔隙和微裂纹 (图 1 (a)). 由图 1(b)、(c) 可以看出, 抛光后涂层的背散射电子像中的衬度是不均匀的, 呈暗灰色和亮灰色两种区域. 与 CHA 涂层相比, FHA 涂层的两种区域衬度对

比更加明显, 亮灰色区域更加分散 (图 1(c)). 微区成分分析表明, 亮灰色区域的 Ca/P 原子比为 2.40, 高于 HA 的比值; 暗灰色区域的 Ca/P 原子比为 1.63, 接近于 HA 的比值. 这说明亮灰色区域 P 的丢失较多, 非晶相和高 Ca/P 比分解相如 CaO 的含量较多; 而暗灰色区域主要由 HA 相组成, 非晶相和分解相的含量较少. 除了组织和成分的不均匀性, 从涂层的抛光面上还可以观察到开口的微裂纹和孔隙 (图 1(b), (c)).

2.2 涂层剖面的显微组织与成分分布

图 2 为 HA 涂层剖面的显微组织. 可以看出, 涂层与基体结合较好, 涂层与基体未出现分离现象. 涂层较为致密呈叠层状分布, 说明 HA 粉末颗粒喷涂过程中熔融较好. 涂层中分布有平行于界面方向的条状区, 如图中箭头所示. 且 FHA 涂层中的条状区多于 CHA 涂层. 有研究<sup>[17]</sup>认为, 此条状区为重结晶区, 由尺寸约为 30nm 的晶粒组成.

图 3 为 FHA 涂层剖面的成分分布图, 元素的面扫描图像较为清晰地显示出涂层成分分布的不均匀性. 条状区的 P、O 含量较低, Ca 含量稍高, 与图 2 所述的亮灰色区域的成分类似. 可以推测条状区和亮灰色区域是由熔融较为充分的低结晶度相组成. 其依据是: (1) 熔融较为充分的区域承受了较高的温度, 导致 HA 结构中  $\text{PO}_4^{3-}$  的丢失比其它区域严重, 因此 P、O 含量较低; (2) HA 经高温熔融后发生分解和

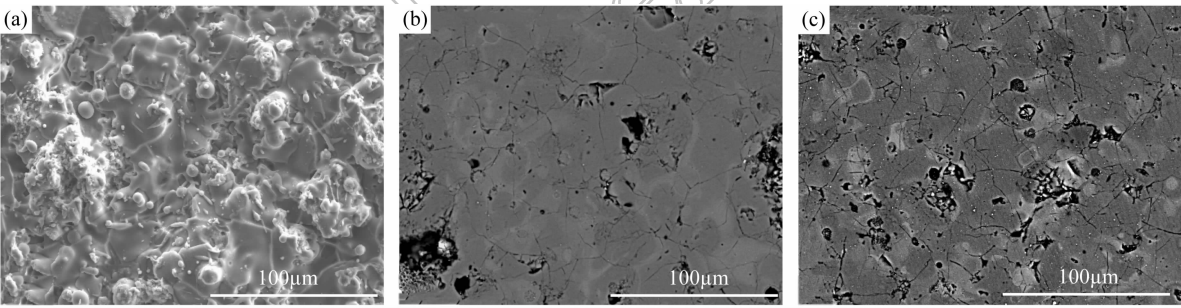


图 1 (a) CHA 表面、(b) CHA 和 (c) FHA 涂层的抛光面 SEM 形貌照片  
Fig. 1 SEM images of the surface of CHA (a) and polished surfaces of CHA (b) and FHA (c)

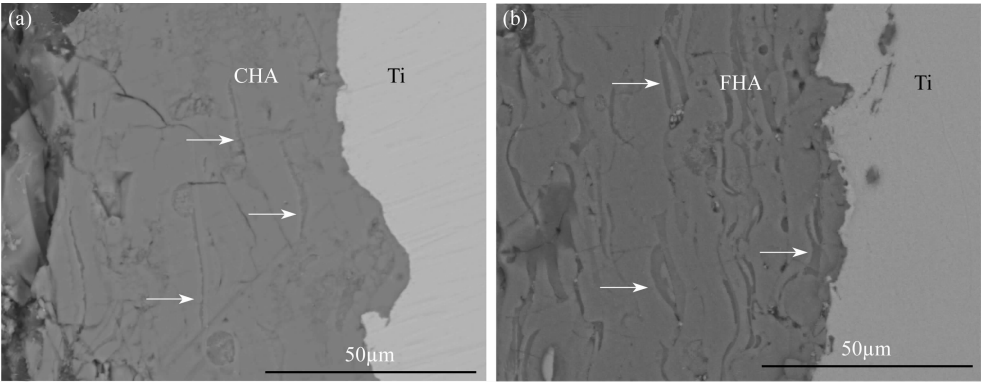


图 2 CHA (a) 和 FHA (b) 涂层剖面的显微组织  
Fig. 2 Cross-sectional microstructures of (a) CHA and (b) FHA coatings  
Arrows showing strip-like structure

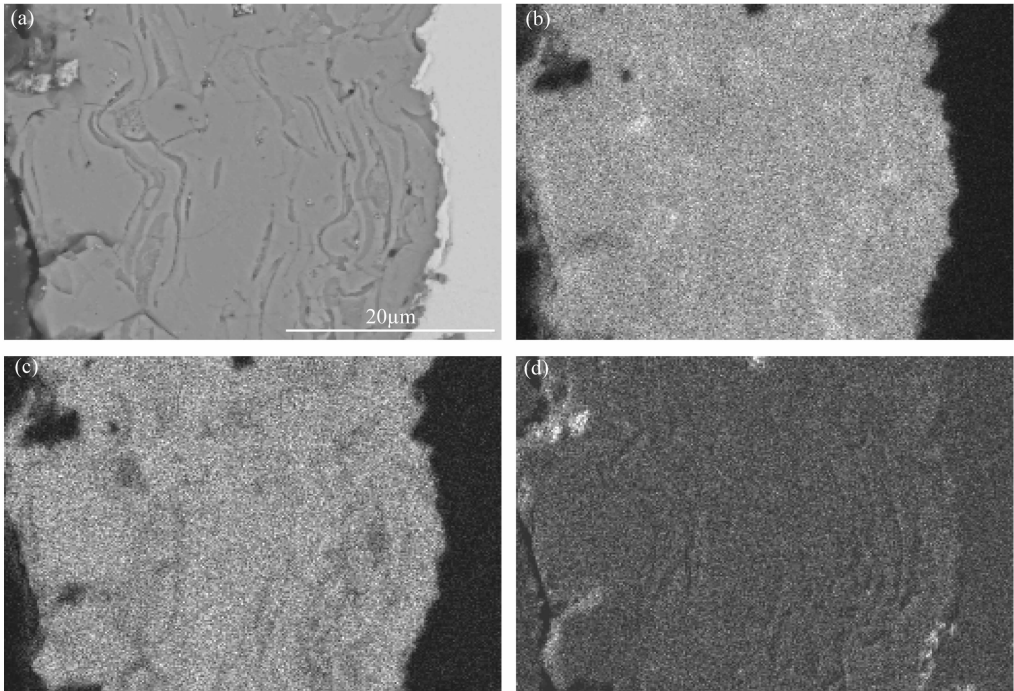


图 3 FHA 涂层剖面的背散射电子像(a)、成分面分布(b) Ca、(c) P 和(d) O

Fig. 3 Cross sectional BSE image of FHA coating (a) and corresponding plane distributions of (b) Ca, (c) P and (d) O  
Strip-like zones have low P and low O contents

非晶化,产生磷酸三钙(TCP)、CaO 等分解相和非晶相,也会导致 P、O 含量的降低;(3) 熔融充分区域的非晶含量较多,在涂层制备过程中即可发生重新结晶,可形成前述的由纳米晶组成的重结晶区<sup>[17]</sup>.

2.3 熔融 HA 颗粒的显微组织与成分分布

图 4 显示了熔融 HA 颗粒的截面形貌和成分分布

布. 可以看出,凝固的熔融 HA 粒子表面的衬度明显浅于颗粒内部. 这表明,表层的 Ca、P 含量较高,而 O 含量较低. 这是因为在喷涂过程中,粒子表面首先受热熔融,同时发生 P 和 O 的丢失. 因此,HA 颗粒内外熔融程度的不同导致其相组成和化学成分的差别,其扁平化形成的涂层会发生组分不均匀. 粒子外层的

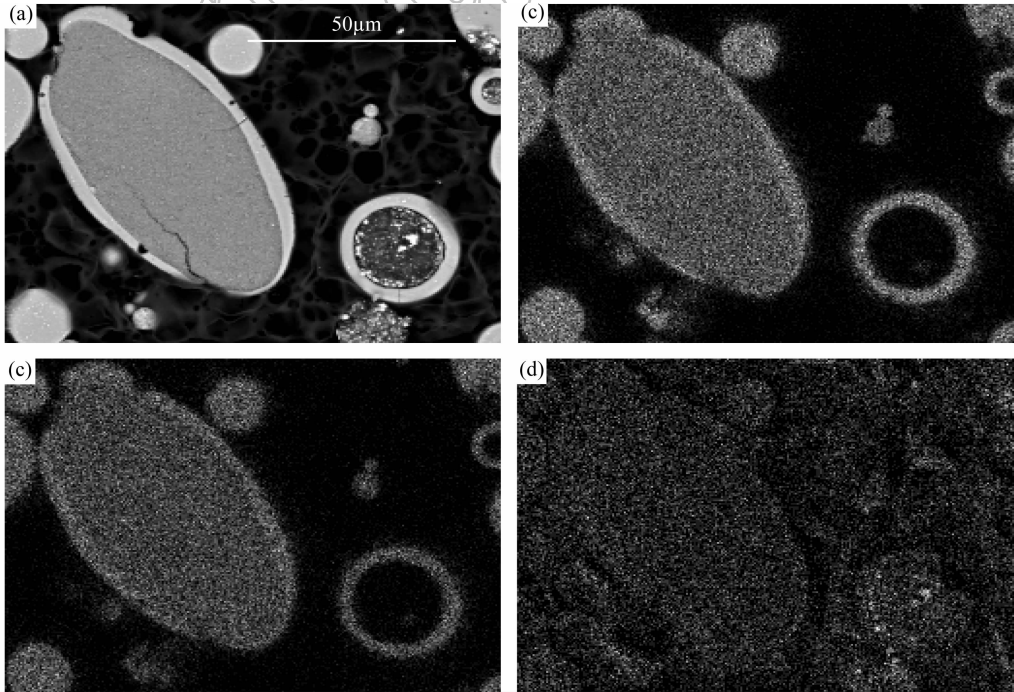


图 4 熔融 HA 颗粒的截面形貌(a) 背散射像和成分分布(b) Ca、(c) P 和 (d) O

Fig. 4 (a) Cross-sectional morphologies of molten HA particles and corresponding plane distributions of (b) Ca, (c) P and (d) O

分解相和非晶相较多,在涂层中则形成低结晶度部分包围高结晶度部分的结构<sup>[17]</sup>. HA 的分解相、非晶相和结构不完整的晶相在体液中的溶解速度比结构完整的 HA 晶相大得多<sup>[18]</sup>,当涂层植入体内后,这种条状区域暴露在体液中,其较快的溶解速度将会导致涂层的分裂而对涂层的长期稳定性不利<sup>[14]</sup>.

2.4 热处理对不均匀性的影响

图 5 为热处理后的 FHA 涂层和 CHA 涂层的显微组织形态. 从图 5 可以看出,图 3 显示的条状斑纹经热处理消失. 这是由于热处理后,喷涂态涂层中含有 TCP、CaO 和非晶相等,转化为 HA 结构,导致其组织中不再显示衬度的差别(图 6). 从图 5 可以看出,热处理会导致涂层内部裂纹的产生或扩展,这是由热处理相变产生的应力引起的<sup>[12]</sup>.

常用的涂层较薄,含有孔隙和裂纹,且在动态的生理环境下使用,受到体液的浸蚀. 因此,对涂层的化学组分不均匀性应予重视.

3 结论

等离子喷涂 HA 涂层存在化学不均匀性,显微组织的衬度差别是由相组成和化学成分的不均匀性所致. 其低磷、低氧区主要由 HA 的非晶相、分解相和重

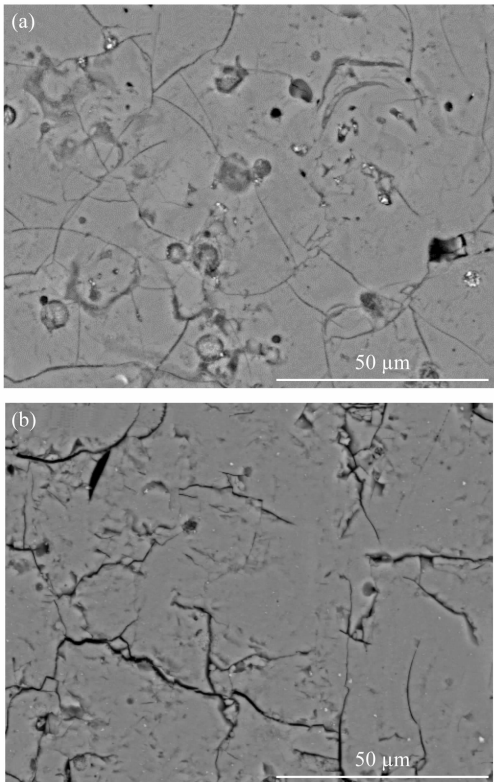


图 5 热处理后 FHA 涂层(a)和 CHA 涂层(b)的显微组织  
Fig. 5 Microstructures of (a) FHA and (b) CHA coatings heat-treated at 650°C for 2h

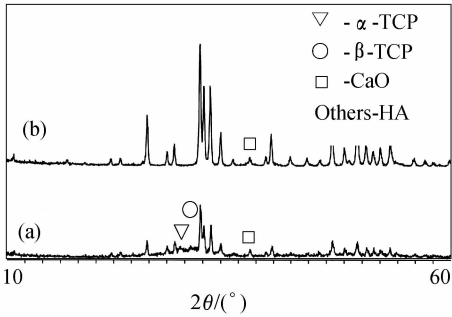


图 6 CHA 涂层热处理前后的 XRD 图谱  
Fig. 6 XRD patterns of CHA coatings (a) as-recieved and (b) after heat-treated at 650°C for 2h

结晶相组成. HA 颗粒在等离子体中熔融程度差异导致涂层的不均性,热处理可消除涂层的不均匀性,但会导致涂层内部裂纹的产生或扩展.

参考文献:

[1] Kumar R R, Maruno S. *Mater. Sci. Eng.*, 2002, **A334**(1-2): 156-162.  
[2] Kumar R R, Wang M. *Mater. Lett.*, 2002, **55**(3): 133-137.  
[3] Khor K A, Gu Y W, Quek C H, et al. *Surface and Coatings Technol.*, 2003, **168**(2-3): 195-201.  
[4] Quek C H, Khor K A, Cheang P. *J. Mater. Processing Technol.*, 1999, **89-90**: 550-555.  
[5] Chou B Y, Chang E. *Biomaterials*, 1999, **20**(19): 1823-1832.  
[6] Zheng X B, Huang M H, Ding C X. *Biomaterials*, 2000, **21**(8): 841-849.  
[7] Shi D, Jiang G, Bauer J. *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)*, 2002, **63**(1): 71-78.  
[8] Ducheyne P, Radin S, King L. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1993, **27**(1): 25-34.  
[9] Chou L, Marek B, Wagner W R. *Biomaterials*, 1999, **20**(10): 977-985.  
[10] Darimont G L, Cloots R, Heinen E, et al. *Biomaterials*, 2002, **23**(12): 2569-2575.  
[11] Zyman Z, Weng J, Liu X, et al. *Biomaterials*, 1994, **15**(2): 151-155.  
[12] Tsui Y C, Doyle C, Clyne T W. *Biomaterials*, 1998, **19**(22): 2031-2043.  
[13] Li H, Khor K A, Cheang P. *Biomaterials*, 2002, **23**(10): 2105-2112.  
[14] Wen J, Leng Y, Chen J, et al. *Biomaterials*, 2000, **21**(13): 1339-1343.  
[15] Yan L, Leng Y, Weng L. *Biomaterials*, 2003, **24**(15): 2585-2592.  
[16] Ding S J, Huang T H, Kao C T. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **165**(3): 248-257.  
[17] Sun L, Berndt C C, Grey C P. *Materials Science and Engineering*, 2003, **A360**(1-2): 70-84.  
[18] Sun L, Berndt C C, Gross K A, et al. *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)*, 2001, **58**(5): 570-592.