

## 预应力对羟基磷灰石涂层热处理行为的影响\*

胡晓霞<sup>a, b</sup>, 吕宇鹏<sup>a, b</sup>, 李阳<sup>a, b</sup>, 李士同<sup>a, b</sup>, 陈鹭滨<sup>a, b</sup>

(山东大学 a. 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, b. 材料科学与工程学院, 济南 250061)

**摘要:** 在工业纯钛表面采用等离子法制备羟基磷灰石涂层, 然后分别在自由态(无应力)、预加正应力、同时预加正应力与切应力三种不同条件下热处理。利用电子拉伸试验机进行剪切结合强度测试, 利用电子探针观察剪切试验断口形貌和涂层/基体界面处组织形貌与微区元素分布, 以探讨应力条件下热处理对涂层/基体界面的影响。研究表明: 热处理过程施加预应力可以提高涂层与基体的剪切结合强度, 其原因可能是预应力的施加促进了涂层与基体间元素扩散, 并使涂层中的裂纹产生一定程度的闭合。

**关键词:** 羟基磷灰石涂层; 热处理; 结合强度; 裂纹; 预应力

中图分类号: TG156

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)03-0046-05

### Effect of Pre-Stress on Heat Treatment Behavior of Hydroxyapatite Coating

HU Xiao-xia<sup>a, b</sup>, LU Yu-peng<sup>a, b</sup>, LI Yang<sup>a, b</sup>, LI Shi-tong<sup>a, b</sup>, CHEN Lu-bin<sup>a, b</sup>

(a. Key Laboratory for Liquid-solid Structural Evolution and Processing of Materials Ministry of Education; b. School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061)

**Abstract:** Hydroxyapatite (HA) coatings on industrial pure titanium were heat treated under three different conditions: without stress, with compressive stress and with both of compressive and shearing stress. The shear strength between the coating and the substrate was measured on electronic tension machine and cross-sectional microstructures and elements distribution in micro zone were detected with Electron Probe Microanalyser (EPMA), to evaluate the effect of pre-stress on heat treatment behavior of hydroxyapatite coatings. The results showed that the bonding strength of the interface increased with the pre-stress onto the samples during heat treatment, which may be caused by the pre-stress accelerating the diffusion of element between coating and substrate. Moreover, proper pressure would bring closure of the cracks in the coatings.

**Key words:** hydroxyapatite coatings; heat treatment; bonding strength; crack; compressive stress

## 0 引言

生物医用材料(biomedical materials)又称生物材料(biomaterials), 是对生物体进行诊断、治疗和置换损坏的组织、器官或增进其功能的材料<sup>[1]</sup>, 目前已被用于制备临床应用的人工关节等。较其它硬组织替代材料有较大优越性的材料是复合生物材料, 如采用各种表面涂层技术在金属表面涂覆陶瓷层的方法制备而成, 使其兼具有金属和陶瓷的优点, 即: 既具有金属高的抗拉强度、抗循环加载和

抗蠕变性, 又具有羟基磷灰石(HA)的良好的表面生物活性和生物相容性<sup>[2]</sup>。

羟基磷灰石涂层的制备方法有多种<sup>[3,4]</sup>, 如等离子喷涂、电沉积等方法。其中等离子喷涂工艺是较成熟的制备涂层的工艺之一。等离子喷涂技术是以等离子弧为热源, 将金属或非金属加热至熔融或半熔融状态, 并随高速气流喷射到工件表面形成覆盖层, 是现代表面工程技术中最重要的组成部分<sup>[5]</sup>。等离子喷涂HA涂层具有工艺成熟、获得涂层时间短、涂层与基体结合强度高、适合于工业化生产的优点。目前等离子喷涂制备HA涂层存在以下问题: ①涂层和基体的结合强度偏低; ②涂层的溶解快; ③涂层中会产生残余应力。研究发现, 机械应力和生物

收稿日期: 2010-01-19; 修回日期: 2010-05-19

基金项目: \*山东省自然科学基金项目(Y2008F34); 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金项目(2006BS04022)

作者简介: 胡晓霞(1986—), 女(汉), 山东青岛人, 硕士生。

体液的影响是植入体失效问题的根源, 而众多失效问题大都发生在Ti基体和HA涂层之间的界面上<sup>[6]</sup>。文中采用预加应力条件下热处理, 探索一种提高HA涂层与Ti基体结合强度的新方法。

### 1 试验研究

#### 1.1 试验材料与热处理

试验所用工业纯 Ti 基体为  $\phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  圆柱试样, 采用等离子喷涂法制备 HA 涂层。喷涂工艺参数为: 喷涂功率 45 kW, 喷涂距离为 120 mm, 喷涂材料为高结晶度 HA 粉末, 粒径 38~75  $\mu\text{m}$ 。热处理在普通箱式空气电阻炉中进行, 将试样预加不同应力后随炉加热到 650  $^{\circ}\text{C}$  后保温 1 h, 然后随炉冷却至室温。

#### 1.2 应力施加方法

为避免在热处理过程中污染涂层, 采用如图1(a)所示的放置方式, 将两个试样的涂层接触叠放, 且尽量保证其同轴度。

该试验采用的应力施加工装如图1(b)所示, 使用时, 将试样放置在底部的样品槽内, 拧紧正应力施加螺栓压紧试样, 然后缓慢拧紧切应力施加螺栓, 使上面试样受力, 从而两个涂层之间有相对运动的趋势, 靠摩擦力使涂层受切应力。

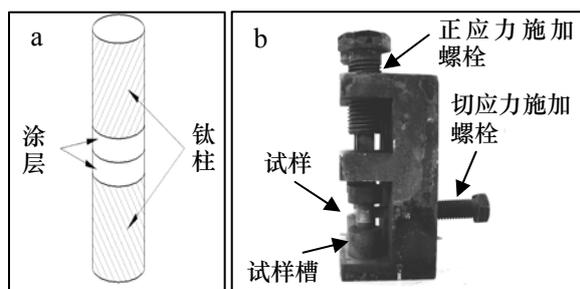


图 1 试样放置 (a) 和切应力施加装置 (b)

Fig.1 Schematic diagram for the sample placement (a) and applied stress device (b)

#### 1.3 检测与表征方法

HA涂层植入体在手术植入及后续服役时, 涂层主要受到切向力的作用。故剪切强度能更好的符合实际应用要求。测试方法为: 选择数个不带涂层的钛柱, 用粗砂纸打磨粗化, 浸于无水乙醇中在KQ-250B型超声波清洗器里清洗一段时间, 洗净, 吹干; 带涂层的试样也用此种方法清洗。用改性丙烯酸

酸脂胶粘剂将带有涂层圆柱形试样的涂层端与纯Ti柱的磨好的一端粘合, 清除试样周围溢出的胶粘剂。将带涂层的钛柱放在剪切试验专用夹具中, 用RGD-5型电子拉伸机对不带涂层的钛柱施加平行于涂层方向的压力, 如图2所示。以1 mm/min的速度加载, 直至对粘面分离。采用日本JXA-8000R型电子探针分析仪 (EPMA) 观察涂层/基体界面组织与界面附近元素分布; 并观察剪切试验试样断口的形貌。电子探针的工作参数为: 加速电压 20 kV, 工作距离11 mm, 能谱 (EDS) 分析的束电流为  $1.00 \times 10^{-9} \text{ A}$ 。试样在进行电子探针检测前采用 JEE-4X型真空喷碳机进行喷碳处理。

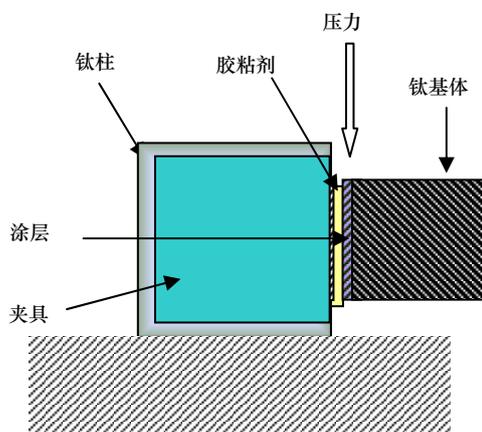


图 2 剪切强度试验装置图

Fig.2 Shear strength test apparatus

### 2 结果与讨论

剪切结合强度测试结果见表1, 可见预应力下热处理提高了Ti基体与HA涂层间的结合强度。预加正应力条件下涂层/基体剪切结合强度提高最大; 施加正应力的同时再加一定的切应力与只加相同的正应力相比, 剪切结合强度有所减小。

结合界面组织观察与界面附近元素分布 (图3) 可知, 在热处理过程中基体与涂层界面之间发生元素扩散, 而预应力的施加, 促进了这种元素扩散作用。无应力热处理涂层基体Ti上有Ca、P元素存在,

表 1 三种条件下的热处理涂层剪切结合强度

Table 1 Three kinds of shear bond strength of heat-treated coatings

类型	无应力	预加正应力 (135.6 Nm)	预加正应力和切应力 (13.56 Nm)
剪切强度 / MPa	6.01	8.84	7.12

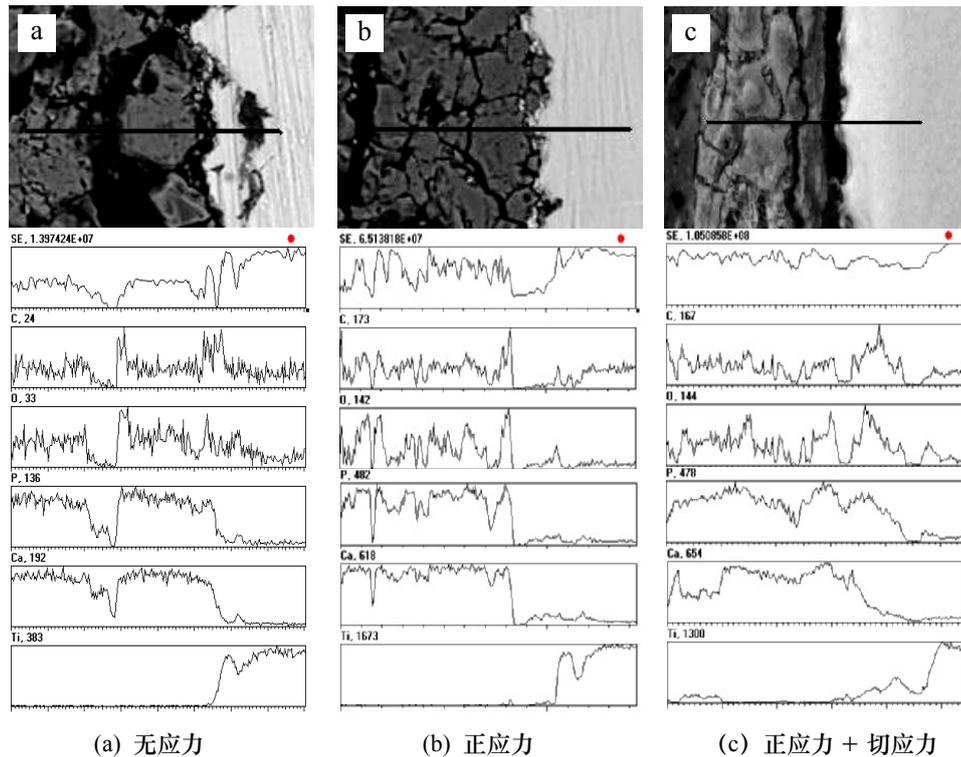


图3 涂层界面微区 Ca、P、O、Ti 元素线分布图

Fig.3 Coating interfaces and corresponding micro-area Ca, P, O, Ti element line distribution maps (a) without stress (b) with compressive stress (c) with both of compressive and shearing stress

说明涂层元素扩散进入了基体；正应力和正应力+切应力热处理涂层中，不但基体上有Ca、P元素存在，且涂层中同时出现极少量Ti元素，说明热处理过程中涂层与基体之间有元素的相互扩散，有益于涂层与基体间结合强度的提高。由此可见应力促进了基体与涂层间元素的相互扩散，但扩散程度极其有限，并未改变界面处机械结合的主导地位。

图4和图5为涂层经上述热处理样品剪切断裂后断口的微观形貌和宏观形貌。由图4(a)、(b)和(c)看出主要是台阶式断裂和气孔开裂。说明涂层内部有缺陷部位，如裂纹、气孔、未熔颗粒界面等处是涂层断裂的起源。无应力热处理的涂层断裂棱比较尖锐，某些位置涂层大块脱落，脆断特征明显；正应力和正应力+切应力热处理涂层的断裂棱平缓，涂层断面较粗糙，许多涂层碎屑粘在断裂台阶上，断裂两侧颗粒尺寸较小，断裂时需要更高能量。此外，剪切断口宏观形貌（图5）可发现Ti基体表面残留涂层量从多到少依次是：正应力>正应力+切应力>无应力，这与前述涂层/基体间的结合强度分析结果一致。

羟基磷灰石涂层与金属基体的结合主要靠物

理机械嵌锁结合及表面粘结力，也有学者认为金属基体表面与羟基磷灰石涂层在高温下瞬间发生了冶金化学反应，形成了具有立方结构的CaTiO<sub>3</sub>相<sup>[7]</sup>。良好的界面结合强度是保证涂层材料使用性能（生物性能）实现的前提条件，决定着涂层的成效。因此，增强界面结合强度成为涂层研究的主要目标<sup>[8]</sup>。

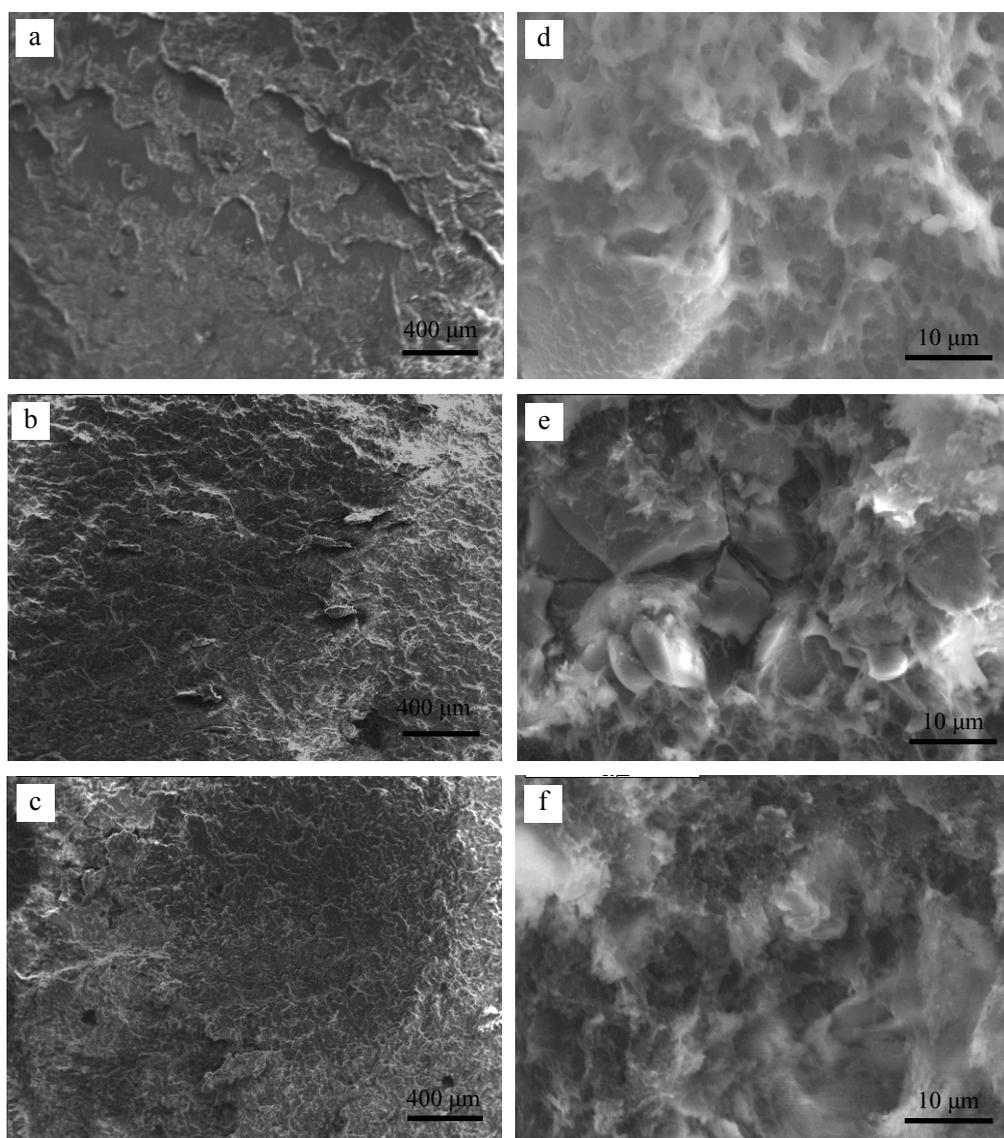
目前提高结合强度的方法主要是优化喷涂工艺。Yang等对比固定等离子喷涂、旋转等离子喷涂，显示高速旋转的等离子束喷涂可得到有较高界面结合强度的涂层。可能是因为喷涂速度快，得到的涂层表面薄而光滑，旋转喷涂提高了涂层密度，进而提高界面结合强度<sup>[9]</sup>。Inagaki等在等离子喷涂气体Ar中掺入一定量N<sub>2</sub>，结果表明，采用Ar<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>作载流气时涂层与基体的结合强度得到了大大的提高，主要是因为Ti与N<sub>2</sub>反应，生成了一层Ti<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜<sup>[10]</sup>。蔡建平等证实了金属表面的多孔结构能与涂层的多孔结构相互配合，促进化学结合和机械结合，从而增强了剪切结合强度<sup>[11]</sup>。对基体进行一定的抛光喷砂处理，可以增大基体的表面粗糙度，增大基体与涂层的机械嵌合力，进而提高二者之间的结合强

度。另外, 提高喷涂功率, 缩短喷涂距离可以降低涂层的孔隙率, 提高涂层与基体的结合强度。

梯度涂层是提高基体与涂层结合强度的有效方法, 如采用NaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系低温玻璃、TiO<sub>2</sub>或CaTi<sub>3</sub>等作为梯度涂层。未熔的TiO<sub>2</sub>在涂层中起到了增韧的作用, 涂层发生了部分韧化, 其增韧机制为显微裂纹韧化<sup>[12]</sup>。吴永智等采用等离子喷涂在钛合金与HA涂层之间喷涂一层ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>在涂层中形成的固溶质点, 可以增强钛合金基体和涂层之间的键合力且降低残余热应力, 引起相变转化

增韧, 使涂层的结合强度显著增加<sup>[13]</sup>。纳米级HA梯度涂层植入体与骨有很好的结合力, 能够加速骨质的愈合, 材料与金属基质间有较强的结合强度, 远大于普通HA梯度涂层<sup>[14]</sup>。

对等离子喷涂获得的涂层进行后续处理也能提高基体/涂层结合强度。肖桂勇等采用热处理以及模拟体液(SBF)浸泡的方法(先将试样进行650℃×60min的热处理, 再放入0.5倍模拟体液浸泡), 发现热处理能使涂层中的化学不均匀性消失, 成分趋于一致, 提高结晶度, 释放残余应力, 结合强度



(a) (d) 无应力 (b) (e) 预加正应力 (c) (f) 正应力和切应力 (d) (e) (f)为对应的高倍图像

图 4 热处理涂层断面微观形貌

Fig.4 Micro-topographies of fracture surfaces of the coatings (a) (d) without stress (b) (e) with compressive stress and (c) (f) with both of compressive and shearing stress (d) (e) (f) corresponding high magnifications

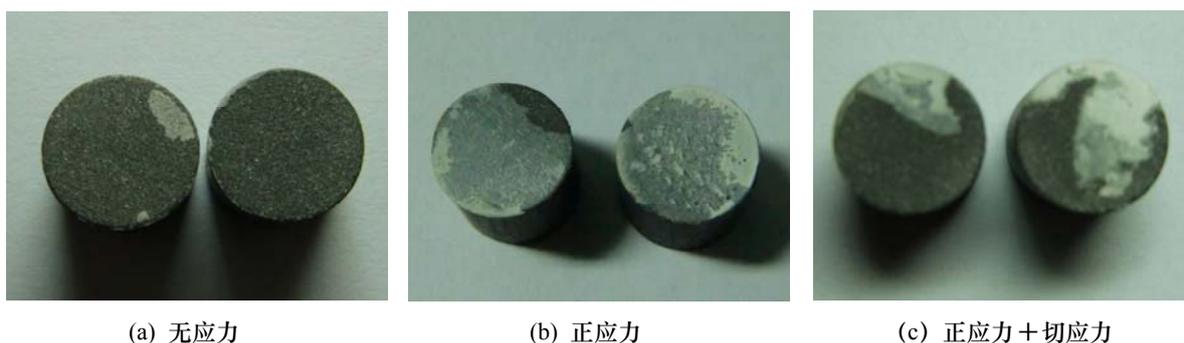


图5 典型的热处理涂层试样断口宏观形貌图

Fig.5 Macro-morphologies of fracture surfaces of the coatings heat treated (a) without stress (b) with compressive stress (c) with both of compressive and shearing stress

会有一定降低<sup>[15]</sup>。在 SBF 中浸泡后, 热处理涂层与原始涂层的结合强度均有所降低。综合两个过程, 热处理组涂层结合强度的降低程度小于原始涂层。水蒸气处理法与碱液环境中电极化处理法, 在保证涂层/基体结合强度达到 ISO13779-2:2000 标准的前提下, 提高了等离子喷涂 HA 涂层的结晶度, 恢复了涂层的结构完整性, 提高了体液环境中涂层的稳定性, 更能满足临床应用的要求<sup>[16]</sup>。

预应力热处理是在“服役条件加工”理论<sup>[17]</sup>指导下对提高涂层与基体结合强度新方法所做的有益探索。但试验中夹具各部分在热处理过程中膨胀尺寸的差别, 可能引起设计应力加载的偏差。另外, 张少锋等<sup>[18]</sup>通过FEM分析, 指出种植体长度和直径对种植全口义齿应力的影响, 得出种植体周围骨界面应力的大小与种植体长度密切相关, 呈负相关关系。试验采用的样品形状与应力施加与种植体在人体中的实际应用并不完全符合, 对所施加应力尚未进行准确定量, 这在后续研究中需逐步完善。

### 3 结论

(1) 热处理过程施加预应力可以提高涂层与基体的结合强度, 在 3 种应力条件下热处后, 剪切结合强度的大小依次为: 正应力 > 正应力 + 切应力 > 无应力。

(2) 预应力的施加可以促进涂层与基体间元素扩散, 可促进一定程度的化学结合, 使涂层中的裂纹产生一定程度的闭合。

(3) 切应力的施加减弱正应力的作用, 但在同时施加正应力和切应力的热处理条件下, 仍然能提高涂层与基体的结合强度。同时施加正应力与切应力更接近材料的实际服役条件。

### 参考文献:

- [1] 顾其胜. 天然降解性生物材料在整形外科中的应用 [J]. 上海生物医学工程. 2002, 23(2): 49-52.
- [2] 曹川, 陈艳清, 李世荣. 羟基磷灰石及其复合生物材料的研究进展 [J]. 中国美容医学. 2004, 13(2): 243-245.
- [3] Ding S J, Ju C P, Lin J H. Immersion behavior of RF Magnetron-assisted sputtered hydroxyapatite/titanium coatings in simulated body fluid [J]. Biomed. Master., 1999, 47: 551-63.
- [4] Han Y, Fu T, Lu J, et al. Characterization and stability of hydroxyapatite coatings prepared by an electrodeposition and alkaline-treatment process [J]. Biomed. Master., 2001, 54: 96-101.
- [5] 张祝喜, 赵卫东, 毕虎才. 热喷涂技术的发展和应 [J]. 机械管理开发. 2004, 77(2):20-22.
- [6] Millet P, Girardin E, Braham C, et al. Stress influence on interface in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on titanium alloy [J]. Technical Note. 2001, : 679-684.
- [7] 成国煌, 陈晓明, 焦玉恒, 等. 等离子喷涂羟基磷灰石涂层 [J]. 佛山陶瓷. 2003, 13(8): 4-7.
- [8] 李宝娥, 罗宏杰. 羟基磷灰石涂层与钛基体之间过渡层的研究 [J]. Surf Coat Technol. 2005, 41(1): 28-30.
- [9] Yang Y C, Chang E. The bonding of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings to titanium: effect of processing, porosity and residual stress [J]. Thin Solid Films. 2003, 444(1-2): 260-275.
- [10] 曹宁, 李木森, 李和胜, 等. 离子喷涂 HA 涂层的制备工艺优化与表征研究进展 [J]. 材料工程. 2009, (2): 79-84. (下转第 55 页)