

热处理对微束等离子喷涂羟基磷灰石涂层的影响*

赵秋颖, 贺定勇, 李晓延, 刘 艳, 蒋建敏

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 羟基磷灰石由于其良好的生物活性, 被广泛的用作医用植入体的表面涂层材料。采用微束等离子喷涂(Microplasma Spraying, MPS)工艺在 Ti-6Al-4V 基体上制备羟基磷灰石涂层, 通过扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)和傅里叶红外光谱(FTIR)分析了热处理对涂层相组成和表面形貌的影响规律。研究表明: 微束等离子喷涂制备的羟基磷灰石涂层在经过热处理后结晶度提高, 并且非晶相和杂质相转化成为 HA 结晶相。同时, 羟基和磷酸根的完整性得到了恢复。过高的热处理温度易引起涂层裂纹等缺陷的增加, 也容易造成羟基脱离造成 HA 分解。合理的热处理温度范围为 600~700 °C, 保温时间为 3 h。

关键词: 微束等离子喷涂; 羟基磷灰石涂层; 热处理

中图分类号: TG174; R318; TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2010)04-0060-05

Effect of Thermal Treatment on Microplasma Sprayed HA Coating

ZHAO Qiu-ying, HE Ding-yong, LI Xiao-yan, JIANG Jian-min

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: Hydroxyapatite (HA) is widely used as surface coatings on biomedical metallic implants because of its good bioactivity. HA coatings were deposited onto Ti-6Al-4V substrate by microplasma spraying (MPS) in this research. The effect of heat treatment on the phase and surface morphology of HA coatings is discussed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and fourier-transform infrared (FTIR) analysis. The results from the present investigation suggest that the crystallinity of MPS coatings increase with temperature rising, with the amorphous phase and impurities convert to HA after heat treatment. Meanwhile, OH⁻ and PO₄³⁻ have resumed their integrity at the same time. High heat treatment temperature may cause surface crack and defect easily as well as hydroxyl miss out and HA decomposition. It may be suitable to keep at 600~700 °C for 3 hours for HA coatings.

Key words: microplasma spray; HA coating; thermal treatment

0 引 言

羟基磷灰石[分子式 Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, 简称 HA], 属六方晶系, 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, 并与人体组织的相容性好、无毒副作用、界面活性优于各类医用钛合金、硅橡胶及植骨用碳素材料。采用涂层技术, 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^[1,2]。等

离子喷涂羟基磷灰石涂层较为成熟, 已经得到骨科医生的认可, 国外已广泛用作人工骨植入材料^[3]。然而HA经等离子喷涂后会产生明显分解、非晶化和失羟等现象。这将影响其植入后的生物学和力学性能, 例如, 杂质相和非晶相的溶解使得体液侵入到涂层与基体的界面处, 造成涂层的剥落。因此作为种植体使用的HA涂层应具有高结晶度和相稳定性。结晶度越高稳定性越高, 溶解和降解越慢, 越有利于骨整合。一般通过热处理的方法使涂层的结晶度升高, 从而提升涂层的植入稳定性, 为制备具有高结晶度、高性能涂层提供可靠的工艺保障。

目前, 国内外的研究多集中在常规等离子喷涂

收稿日期: 2010-04-13; 修回日期: 2010-04-26

基金项目: *北京市教委科技发展计划重点项目(KZ200610005002)

作者简介: 赵秋颖(1983—), 女(汉), 北京市人, 博士生。

HA涂层，涂层的各种性能均有较为详细的论述。国内的研究单位主要有四川大学、中科院上海硅酸盐所、华南理工大学、山东大学等^[4-7]。近年来，新型的微束等离子喷涂 (microplasma spraying, MPS) 设备被用来制备生物活性涂层。研究表明，微束喷涂参数对涂层的相组成有较大影响，涂层杂质相含量较低，涂层与基体的结合强度不低于传统等离子喷涂制备的涂层，取得了良好的效果^[8-11]。可见微束等离子喷涂制备生物活性涂层是一种具有发展潜力的技术。然而目前对于微束等离子喷涂涂层后处理工艺的研究鲜见报道。

采用微束等离子喷涂方法制备羟基磷灰石涂层，研究微束等离子喷涂的热处理晶化过程，研究热处理过程中温度和时间对HA涂层的相组成，结晶度，羟基和磷酸根基团的变化影响。

1 试验方法

喷涂材料为山东大学新材料中心开发的粒径为50~80 μm的羟基磷灰石粉末，其形貌如图1所示，相分析衍射结果如图2，粉末钙磷摩尔比为1.67，主要由结晶较好的羟基磷灰石相组成。基体材料为Ti-6Al-4V，尺寸为Φ15 mm×3 mm，表面预先进行过喷砂粗化处理 ($R_a=9.0\sim10.0\text{ }\mu\text{m}$) 和丙酮中超声波清洗，利用北京工业大学研制的WDP-1型微束等离子喷涂系统沉积涂层。喷涂工艺参数如表1所示。

喷涂后的试样的热处理在普通箱式电阻炉中进行，升温速度为8~10 °C/min，试样随炉升温 and 冷却。对于微束等离子喷涂层试样进行热处理，热

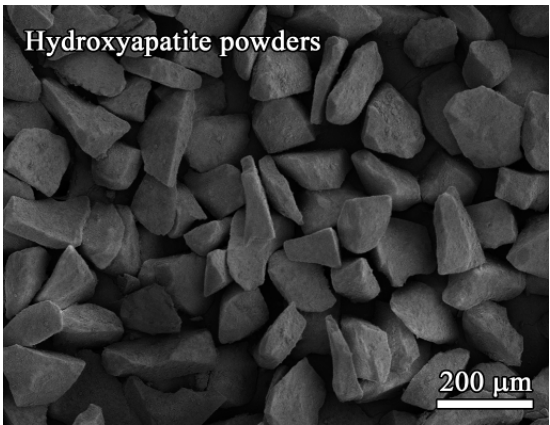


图 1 喷涂羟基磷灰石粉末形貌
Fig.1 Morphology of HA powders

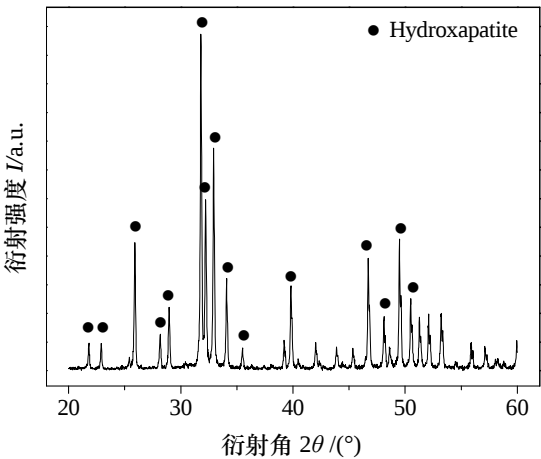


图 2 原始羟基磷灰石粉末 X 射线衍射图
Fig.2 XRD pattern of the hydroxyapatite powders

表1 微束等离子喷涂工艺参数
Table 1 Microplasma spray parameters

样 品	电 流	距 离	气流量
Sample No.	I / A	D / mm	$Q / \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$
1	35	70	0.8
2	50	70	0.8
3	60	80	1.0

处理温度分别为550 °C、650 °C和750 °C，分别保温时间为1、2和3 h。

采用装配EDS附件的荷兰FEI Quanta 200型环境扫描电子显微镜(SEM)观察涂层的表面形貌。采用德国BRUKER/AXS公司产D8 ADVANCE 型X射线衍射仪(XRD)对涂层进行物相分析，衍射条件为Cu靶(K_{α})，40 kV和20 mA，测量范围20~60 °，扫描速度0.02 °/s。采用曲线拟合非晶峰法(面积法)计算结晶度，用作定性分析^[12]，计算公式为：

$$\text{Crystallinity \%} = (\sum A_c / \sum A_w) \times 100 \%$$

非晶峰一般位于31 °(2θ)处，结晶度的计算利用28°~35°范围内的所有结晶峰的积分面积 $\sum A_c$ 比上该范围内的所有峰的积分面积 $\sum A_w$ (即非晶峰和结晶峰积分面积之和)。

采用KBr片法，在德国Bruker公司生产的VERTEX 70型傅立叶红外吸收光谱仪上进行样品的红外光谱分析。(投射模式为Transmittances，仪器的分辨率为4 cm^{-1} ，样品扫描时间为32 scans，背景扫描时间为32 scans，扫描速度为10 kHz，扫描范围为

4000~400 cm^{-1})。红外光谱反映样品中 OH^- 和 PO_4^{3-} 等基团特征和晶体结构信息。该测试方法和XRD的分析结果相结合,可以清楚地判断样品中的相组成。

2 试验结果与分析

2.1 热处理对涂层相组成和结晶度的影响

采用微束等离子喷涂方法制备了1、2和3号HA涂层,并对涂层进行空气气氛下的热处理,热处理条件列于表2。对涂层进行XRD衍射分析和结晶度计算,图3为2号涂层的XRD衍射曲线及在空气气氛下750 $^{\circ}\text{C}$ 热处理分别保温1、2和3 h的衍射图谱,图4为结晶度较高的1号涂层和结晶度较低的3号涂层在不同热处理温度保温3 h的衍射曲线。结晶度计算结果分别标于图3和图4中。

表 2 微束等离子喷涂HA涂层的热处理条件
Table 2 Heat treatment condition of MPS coatings

样 品	热处理
1	3h: (550 $^{\circ}\text{C}$ 650 $^{\circ}\text{C}$ 750 $^{\circ}\text{C}$)
2	750 $^{\circ}\text{C}$: (1 h, 2 h, 3 h)
3	3h: (550 $^{\circ}\text{C}$ 650 $^{\circ}\text{C}$ 750 $^{\circ}\text{C}$)

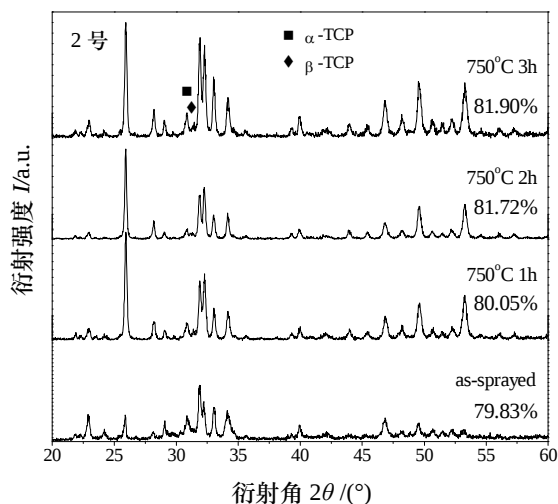


图3 2号涂层在750 $^{\circ}\text{C}$ 热处理温度保温不同时间衍射图谱
Fig.3 X-ray diffraction spectra of HA coatings after heated at 750 $^{\circ}\text{C}$ with different times

从图3,图4(a)和图4(b)可以看出,微束等离子喷涂制备的HA涂层主要是由HA晶相、少量非晶相及少量 α -TCP(α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)和 β -TCP(β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)组成。X射线谱形的主要区别是在 α -TCP、 β -TCP和非晶相的含量上。不同于传统的大气等离子喷

涂,微束等离子喷涂制备的这3个涂层中并未存在非生物活性的杂质相CaO和易在体液溶解的杂质相TTCP。

分析涂层结晶度变化可以看出,初始结晶度为84.17%和79.83%的1号和2号涂层在750 $^{\circ}\text{C}$ 保温条件下,经过3 h后获得的涂层的结晶度可以达到分析涂层结晶度变化可以看出,初始结晶度为84.17%和79.83%的1号和2号涂层在750 $^{\circ}\text{C}$ 保温温度条

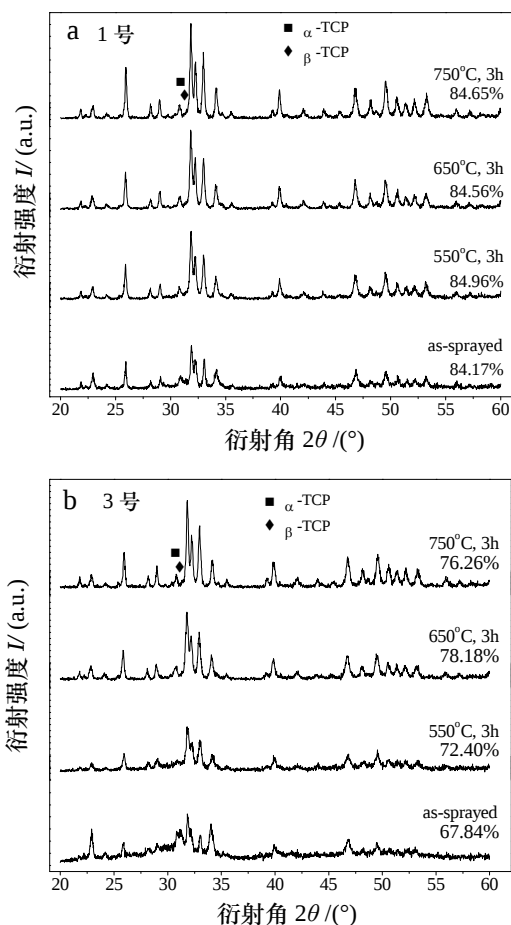
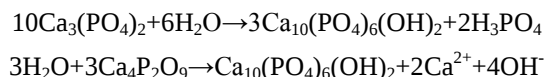


图4 涂层在不同热处理温度保温3 h的衍射图谱
Fig.4 X-ray diffraction spectra of HA coatings after heated 3 hours at different temperature

件下,经过3 h后获得的涂层的结晶度可以达到80%以上,而初始结晶度较低的3号涂层在同样热处理条件下获得的结晶度大致在75%左右,可以看出,对HA涂层进行热处理所获得的涂层结晶度与初始涂层结晶度有密切关系且热处理对提高结晶度的作用并不明显。从图3中可以看出在1 h后, α -TCP的衍射峰继续尖锐、增大,杂质相的衍射峰逐渐的消失。3 h后涂层的非晶开始转化并基本上转

化完全为晶体, 重新出现了 α -TCP和 β -TCP峰则发生宽化。涂层的 α -TCP和 β -TCP相转变为HA晶体的可能方程式为:



从图4(a)可以看出与原始涂层相比, 热处理后涂层的 α -TCP的衍射峰也开始尖锐, 说明其发生结晶, β -TCP的衍射峰不明显, 可能在550 °C下已经发生转化生成HA。在650 °C和750 °C热处理衍射图上可以看出, α -TCP的衍射峰继续尖锐、增大, 仍处于结晶状态。

图4(b)中的3号涂层的热处理变化规律与1号涂层的大致一样, 在热处理后, 3号结晶度仍低于1号涂层, 原因是3号原始涂层的非晶含量大, 在相同的热处理时间和较低的热处理温度下, 非晶转化量即使相同, 对于低结晶度的涂层而言, 涂层的结晶度增大程度低于高结晶度涂层。可以推断低结晶度涂层在一定的低温热处理条件下经过较长时间也能达到很高的结晶度。

2.2 热处理对HA涂层基团的影响

OH⁻的恢复可以从红外光谱图(图5)中观察到。

原始涂层的OH⁻非常弱, 经过热处理后波数3570 cm^{-1} , 630 cm^{-1} 处的峰值尖锐, 说明涂层OH⁻恢复的越来越多, 涂层的完整性的到了恢复, 从550 °C~这是因为涂层中非晶转化成晶体的结果, 此时涂层750 °C, 尖锐程度有所提高, 说明在相同的时间内, 温度越高涂层OH⁻的恢复也显著, XRD结果已证明衍射图中HA的衍射线大部分来自完整的HA晶体。 PO_4^{3-} 的吸收波数960 cm^{-1} 重新出现, 其他波数如1089, 1044, 601, 570 cm^{-1} 的钝化和重叠现象减弱, 且随温度提高逐渐变得尖锐。说明 PO_4^{3-} 在热处理中得

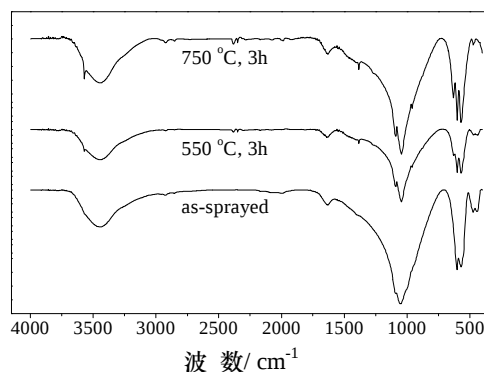


图5 不同热处理温度保温3 h HA涂层红外光谱图
Fig.5 FTIR spectrum of No.1 coating after different heat treatment temperature at 550 °C and 750 °C

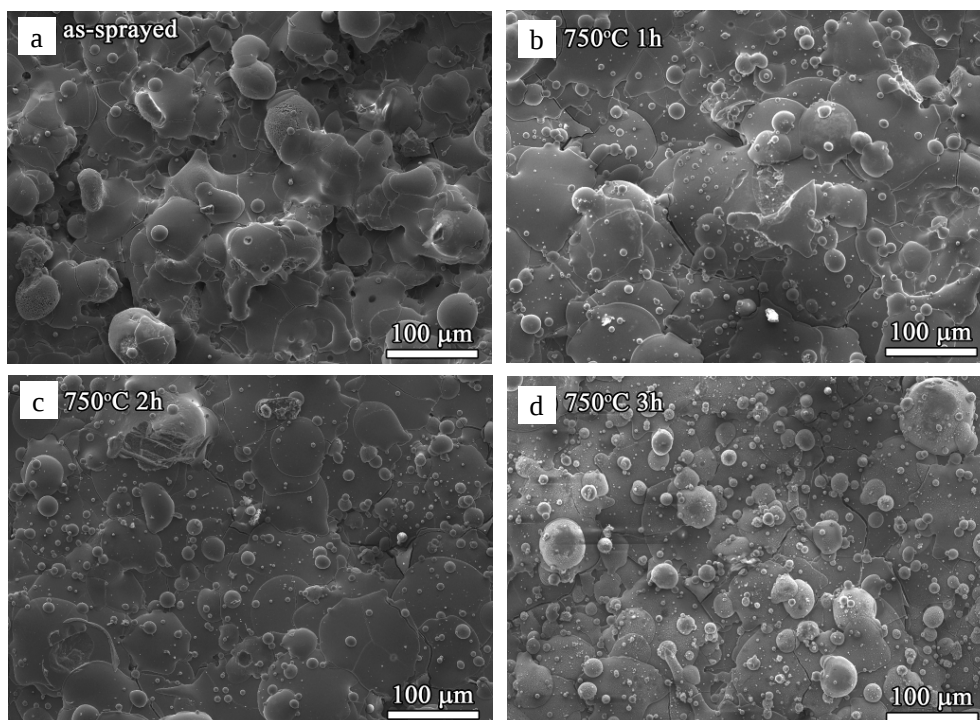


图6 2号HA涂层的表面形貌 (a) 喷涂态 (b), (c)和(d)为在750 °C热处理1 h, 2 h和3 h

Fig.6 SEM image of surface morphology of No.2 HA coatings (a) as-sprayed coating; (b), (c) and (d) were coatings under heat treatment for 1 h, 2 h, and 3 h respectively

到了恢复。HA的非晶态是亚稳态,极易转变成稳定的HA晶体,非晶体大部分是失掉羟基的OHA,这对于血液相容性和细胞相容性不利,因此可以看出热处理是提高HA完整性的有效手段,在热处理过程中,涂层可以从周围的空气中吸收水分,涂层自身可能含有一些喷涂过程中封闭在涂层内的水汽也可以被吸收,从而转变成羟基。

2.3 热处理对涂层表面形貌的影响

热处理后涂层的裂纹有增加的趋势(图6),这些裂纹一般出现在涂层较薄弱的位置上,如喷涂原始涂层激冷形成的裂纹处,裂纹有加宽加长的趋势;涂层表面层与层之间的交界处,出现新的裂纹。分析认为,由于非晶原子排列散乱,故会占较大的体积,HA涂层热处理超过结晶化温度后,将大量结晶化,而涂层也将因晶质化的作用伴随体积收缩。又由于HA和钛合金基体的热膨胀系数不同(HA: $11.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, Ti-6Al-4V: $10 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$),导致原始涂层将受到基材束缚而无法达到应有的收缩量,

于是涂层将处在张应变的状态下,受拉应力作用,当体积收缩到一定程度后,涂层受基材束缚所产生的张应变将过大而导致裂纹产生和扩展。分析可知在低温热处理时涂层的结晶化程度低,涂层的收缩不严重,裂纹倾向不大;而高温热处理时,涂层的结晶程度提高,涂层收缩严重,因而裂纹更为明显,涂层缺陷率增加。可见,过高的热处理温度对涂层质量也有所损害,不能单纯为了提高结晶度而提高热处理温度,在满足植入体结晶度要求的前提下温度低一些适宜,一般热处理温度控制在600~700 $^{\circ}\text{C}$ 左右合适。

此外,与原来较为光滑的表面不同,热处理后HA涂层表面存在许多以细小的颗粒,这些微粒部分或全部盖住了原来的涂层。随着保温时间的增加,当保温到3 h时,颗粒上的生成物进一步细小化。用SEM测量颗粒上生长的小微粒的尺寸(图7),可以发现,随着保温时间的增加,表面颗粒上生成的微小微粒的尺寸从1300 nm左右缩小到80 nm左右。

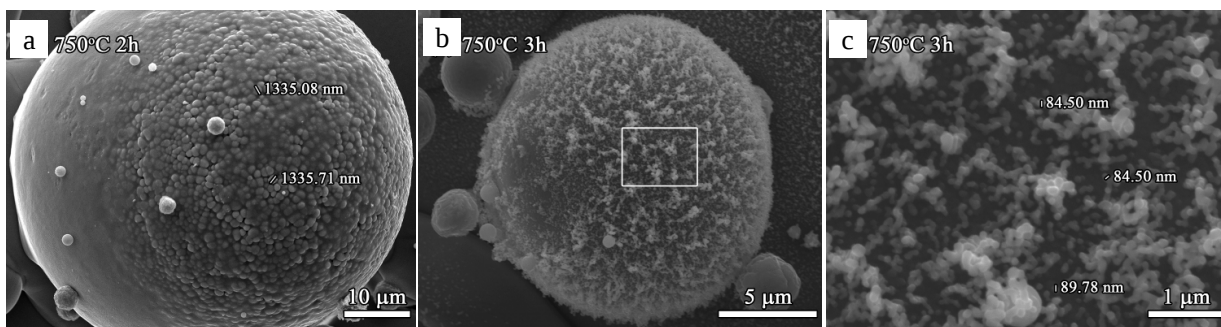


图7 2号热处理后HA涂层的表面形貌 (a) 750 $^{\circ}\text{C}$ 热处理2 h (b) 和 (c) 750 $^{\circ}\text{C}$ 热处理3 h

Fig.7 SEM images of surface morphology of No.2 HA coatings (a) heat treatment of 750 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h (b) and (c) heat treatment of 750 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h

此处微粒应该为HA微粒,因为XRD图谱并未产生大量分解产物。EDS能谱分析结果表明,热处理涂层1号550 $^{\circ}\text{C}$ 的Ca/P比为1.64,1号750 $^{\circ}\text{C}$ 的Ca/P比为1.72,均接近于的HA晶体的理论值1.67。

3 结 论

在一定的工艺条件下,微束等离子喷涂(MPS)工艺制备的HA涂层的结晶度在80 %左右。空气气氛热处理能够一定程度的提高HA涂层的结晶度。在3 h保温时间内,涂层的非晶相和杂质相发生向HA转化。同时,热处理有助于羟基和磷酸根的恢

复。并不是热处理温度越高越好,过高的热处理温度易引起涂层裂纹等缺陷的增加,也容易造成羟基脱离造成HA分解。合理的热处理温度范围为600~700 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为3 h。

参考文献:

- [1] Hench L L, Paschall H A. Direct chemical bond of bioactive glass-ceramic materials to bone and muscle [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1973, 7(3): 25-42.

(下转第 69 页)