

微束等离子喷涂氧化锆增韧羟基磷灰石复合涂层

栗卓新, 吴永智, 贺定勇, 赵秋颖

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 采用微束等离子喷涂方法, 在 Ti-6Al-4V 基体上制备了羟基磷灰石+氧化锆(70HA-30ZrO₂, 质量分数, %)复合涂层。将复合涂层置于模拟体液中分别浸泡了 3, 7, 14, 28 d 并观察表面磷灰石的生长情况以评价涂层生物活性。采用扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)分析技术对涂层浸泡前后的表面形貌和相组成进行了研究。结果表明, 涂层中 ZrO₂ 主要以立方相存在; 喷涂过程中羟基磷灰石(HA)出现了一定的分解, 产生大量的 α -Ca₃(PO₄)₂ 杂质相。HA 涂层熔化效果很好, 但涂层中有未熔化的 ZrO₂ 颗粒。涂层在模拟体液中浸泡 28 d 后表面可以形成磷灰石, 说明涂层具有很好的生物活性。

关键词: 微束等离子喷涂; 羟基磷灰石; 氧化锆; 复合涂层

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2008)06-0001-04



栗卓新

0 序 言

羟基磷灰石(hydroxyapatite, HA)具有良好的生物相容性和生物活性, 近些年来等离子喷涂 HA 涂层已在外科修复临床上成功应用。为提高 HA 涂层与钛合金基体之间的结合强度, 现在多采用等离子喷涂制备以氧化钇稳定氧化锆(yttria stabilized zirconia, YSZ)增韧的梯度或复合涂层^[1-3]。这样就在基体与 HA 涂层之间引入中间缓冲层, 从而调整线膨胀系数明显提高涂层的结合强度。YSZ 在喷涂过程中形成稳定的四方相(t' 相), 成为脆性 HA 块体间的增强相, 其在承载时由应力诱发产生四方氧化锆向单斜氧化锆($t' \rightarrow m'$)马氏体相变, 相变产生的体积效应吸收大量的断裂能, 产生相变增韧^[4]。

微束等离子喷涂(micro-plasma spraying, MPS)方法是 20 世纪 90 年代中后期才发展起来的一种喷涂技术^[5], 这种方法非常适于喷涂尺寸较小以及薄壁的零件。与传统高功率等离子喷涂工艺相比, MPS 具有功率低, 射流为层流状态、焰流发散角小、工作噪音低等优点。贺定勇等人^[6]采用 MPS 方法制备 HA 涂层, 发现 HA 的分解程度比大气等离子喷涂 HA 涂层显著减小, 得到的 HA 涂层结晶度较高。

采用等离子喷涂方法制备 HA+ZrO₂ 复合涂层

或梯度涂层已有大量报道, 而微束等离子喷涂制备 HA+ZrO₂ 复合涂层或梯度涂层的报道很少。作者以 HA+YSZ 的混合粉末为喷涂喂料, 采用 MPS 方法制备了 70HA-30ZrO₂ (质量分子, %)复合涂层, 并对涂层的相组成、显微结构以及涂层的生物活性进行了分析。

1 试验材料及方法

1.1 制备粉末和涂层

试验所用 HA 粉末粒度为 70~105 μm , 由山东大学提供。YSZ (质量分数 7%~8% Y₂O₃) 粉末粒度 40~75 μm (北京矿冶研究总院金属材料研究所)。将 70HA-30YSZ (质量分数, %)配比的复合粉末置于 Union Process 01-HD 试验型搅拌研磨机(青岛联瑞精密机械有限公司)中进行机械球磨, 球磨过程中使用的缸体、搅拌臂和球料均为 ZrO₂ 陶瓷材料, 球磨助剂为无水乙醇, 转速为 550 r/min, 球磨时间 2.5 h, 球磨 1.5 h 后加入 2% 的分散剂。球磨过程中采用循环水冷, 使温度保持为 20 $^{\circ}\text{C}$ 。

将球磨后的 70HA-30YSZ 复合粉末置于含 5% (质量分数) 聚乙烯醇(PVA)的去离子水溶液中机械搅拌 1 h 形成浆料。采用 GLP-5 型离心喷雾干燥机(青海三四一九干燥设备有限公司)对陶瓷浆料进行造粒处理, 粉末平均尺寸为 40 μm 。随后高温真空热处理得到结构致密化的喷涂喂料。

喷涂设备采用北京工业大学自行研制的微束等离子喷涂系统,该系统采用氩气作为等离子气体以及送粉气体,转盘式送粉器(1.2 r/min)。喷涂工艺参数见表 1。基体材料为 Ti-6Al-4V (15 mm×10 mm×3 mm),喷涂前进行丙酮超声波清洗,Al₂O₃ 喷砂粗化处理。

表 1 等离子喷涂工艺参数

Table 1 Parameters for plasma spraying process

氩气流量	送粉气流量	喷涂电压	喷涂电流	送粉率	喷涂距离
$q_1/(L\cdot\text{min}^{-1})$	$q_2/(L\cdot\text{min}^{-1})$	U/V	I/A	$\lambda/(g\cdot\text{min}^{-1})$	L/mm
1.2~1.4	3	30	70	1.2	70

1.2 涂层特征分析和模拟体液培养

采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪检测相组成,铜靶(K α),测量范围为 25°~60°,扫描速度为 0.02°/s。FEI Quanta 200 型 SEM 分析涂层表面形貌和断面显微结构。

模拟体液(simulated body fluid, SBF)采用 Kokubo 等人^[7]研制的 SBF9 #,其成分与人体血浆相似。因此涂层在 SBF 溶液浸泡过程中离子浓度的变化以及涂层所发生的溶解、生长等过程与生物体内的生物矿化过程极为相似。将 MPS 试样用丙酮超声波清洗,蒸馏水淋洗后分别浸入装有 10 mL SBF 的试管中,橡胶塞封好,放入 36.5 °C±0.5 °C 的恒温水箱中进行培养。分别培养 3, 7, 14, 28 d 后将试样取出,用去离子水清洗并在室温下干燥,SEM 进行表面形貌分析。

2 试验结果与分析

2.1 粉末和涂层特征

图 1 为 HA-YSZ 复合粉末经过喷雾造粒干燥后的形貌图。EDS 分析证实复合粉末中细小的白色

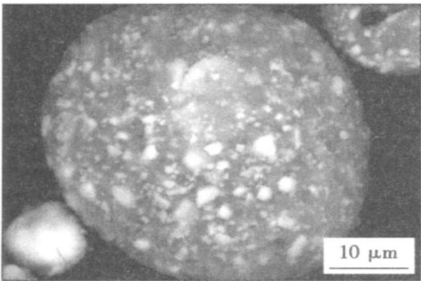


图 1 喷雾干燥法制备的 HA+YSZ 形貌
Fig. 1 Morphology of HA+YSZ composite powders prepared by spray dried method

粒子为 YSZ,灰色部分为 HA。YSZ 均匀地包覆在 HA 上,这样在喷涂过程中可以减少 HA 的分解且保证形成 YSZ 在涂层中的均匀分布。

图 2 为复合粉末以及喷涂态涂层的 XRD 图,粉末图谱中只发现 ZrO₂, HA 和少量的 β -Ca₃(PO₄)₂ (TCP)的衍射峰,未见其它杂质峰出现。ZrO₂ 粉末为纯立方 ZrO₂ 相(c' -ZrO₂),涂层沉积过程中,立方氧化锆向单斜氧化锆(m' -ZrO₂)马氏体相变(体积膨胀约 9%),有利于提高 HA 材料的韧性^[1]。复合粉末经过球磨和高温处理后,HA 结晶度仍然很高,也没有出现其它杂质相的衍射峰,表明球磨和高温处理过程没有改变原始粉末的相组成。

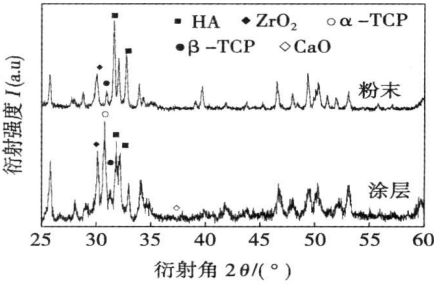
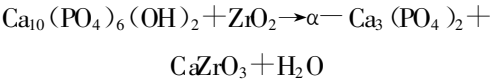


图 2 复合粉末和涂层的 X 射线衍射图谱
Fig 2 XRD patterns of composite powders and coatings

从涂层 XRD 图谱可看出,喷涂后涂层中出现大量的 α -TCP,以及少量 CaZrO₃,另外 c' -ZrO₂ 在喷涂过程中并没有产生相变。这说明在喷涂过程中 HA 分解生成 α -TCP, β -TCP, CaO 等杂质相,且在高温下 CaO 同 ZrO₂ 反应生成 CaZrO₃^[3,4,8]。而喷涂电流为 50 A 时,并未在涂层中发现 CaO^[6]。HA 与 ZrO₂ 在喷涂过程中发生如下反应^[1],即



从方程式中可见反应生成的 α -TCP 应该与 CaZrO₃ 具有相同的摩尔量,但衍射谱中可以看到 CaZrO₃ 的量要远远地低于 α -TCP。这是因为在喷涂过程中,虽然微束等离子焰流在高功率下具有很高的温度使 HA 分解比较严重,但粒子在焰流中停留的时间十分短暂,HA 与 ZrO₂ 反应时间极短,所以 CaZrO₃ 产生的量也很少。可见采用 MPS 在高功率下制备 HA 复合涂层,随着喷涂电流的增大,颗粒的熔化量增加,MPS 制备的 70HA-30YSZ 复合涂层产生了 β -TCP, α -TCP 等杂质相,而且有极少量的 CaO 产生。虽然 HA 产生了一定的分解,但要远远低于大气等

离子喷涂水平。

图 3 为喷涂态的涂层表面形貌照片, 可见涂层表面比较粗糙, 存在明显的孔洞和较多的微裂纹, 且能在表面看到有未熔 ZrO_2 颗粒的存在(白色球形颗粒)。对于生物涂层来说, 少量孔隙和微裂纹的存在也是有益的, 这样使得涂层具有更大的比表面积, 有利于其在生物体内与周围组织的结合, 能为新生骨组织的长入提供支架和通道, 提高生物相容性。图 4 为复合涂层截面照片, 从图中可见 YSZ 分布比较平均, 涂层的片层结构比较紧密, 大部分颗粒的扁平化效果比较好。未熔的 ZrO_2 颗粒存在的原因是因为 ZrO_2 陶瓷本身的熔点较高再加上热导率低的特性, 使得等离子弧对其加热不充分造成的。同时可见涂层中存在较多的裂纹, 这是因为熔融颗粒的急冷以及 HA, ZrO_2 和 Ti-6Al-4V 基体线膨胀系数不匹配会使涂层中产生残余应力, 这些残余应力是造成涂层产生裂纹的重要原因。

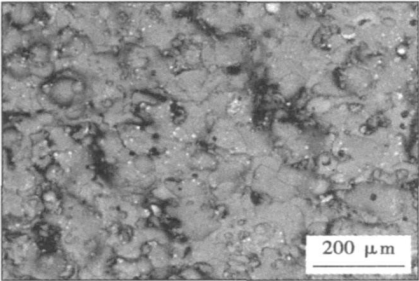


图 3 复合涂层表面 SEM 形貌

Fig 3 SEM surface morphologies of composite coatings

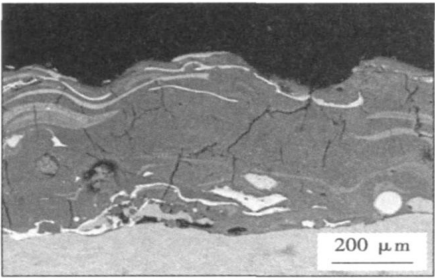


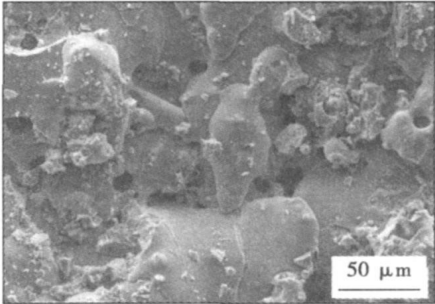
图 4 复合涂层截面 SEM(背散射)形貌

Fig. 4 SEM cross-sectional microstructure of composite coatings

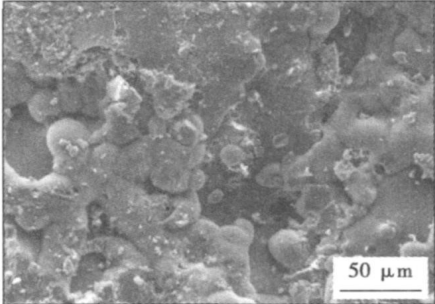
2.2 模拟体液浸泡

图 5 为 70HA-30 ZrO_2 复合涂层在 SBF 中浸泡一段时间后的表面形貌。其中图 5a 为复合涂层在 SBF 中浸泡时间 3 d 后的表面形貌照片, 可以看到复

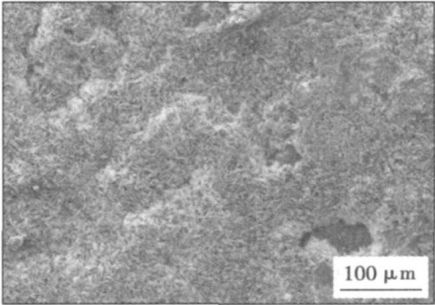
合涂层与浸泡前(图 3)相比, 表面显现出更多的裂纹, 甚至局部涂层发生片层剥离脱落。这是由于浸泡过程中, 涂层残余应力的释放以及涂层中 α -TCP, CaO 等杂质相的溶解造成的^[4]。浸泡时间 3 d 后涂层表面未能观察到有球状磷灰石晶粒, 可能是由于以下原因造成的: (1) 在浸泡初期涂层溶解和



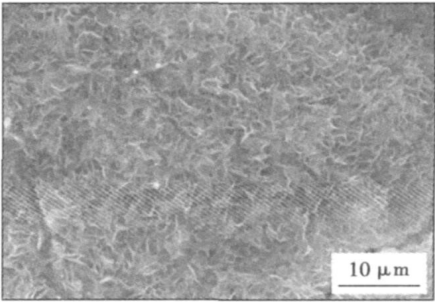
(a) 浸泡时间 3 d 后的涂层表面形貌



(b) 浸泡时间 7 d 后的涂层表面形貌



(c) 浸泡时间 28 d 后的涂层表面形貌



(d) 浸泡时间 28 d 后的涂层表面形貌放大图

图 5 复合涂层在模拟体液中浸泡后的表面形貌
Fig 5 Surface morphologies of composite coatings after soaking in SBF for various periods of time

磷灰石晶粒沉积是同时进行的且存在着相互竞争,涂层中含有大量的 α -TCP 其溶解性要远高于 HA,致使涂层先期主要为溶解过程;(2) ZrO_2 是生物惰性材料,活性较低,加入之后对涂层的生物活性具有一定的影响。

随着浸泡时间延长到 7 d 后,可以观察到涂层表面生成球状磷灰石晶粒(图 5b)。先期涂层溶解使得周围的 SBF 中的 Ca^{2+} 浓度明显升高,这样涂层中 HA 的 OH^- 吸引其周围的 Ca^{2+} 沉积在涂层表面。而 Ca^{2+} 在涂层表面的沉积是涂层表面形成含碳羟基磷灰石 (CHA) 的第一步也是关键的一步。这一过程也被认为是在生物植入体表面生成类骨磷灰石的开始^[9],这些先驱体形成以后,会消耗 SBF 中的 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 自发长大。复合涂层浸泡时间 28 d 后,表面几乎被一层磷灰石薄膜完全覆盖(图 5c)。

从图 5d 中可以看到新生薄膜为细小针状晶粒组成,磷灰石薄膜表现为针状多孔结构,这是 HA 晶体形核和长大两个过程相互竞争的结果。当形核速率要大于晶体长大速率时,导致表面晶核数增多,最后形成的晶体较小。大量的细小晶粒说明涂层表面此时具有很高的 Ca 和 P 的形核率^[8]。溶液中的 Mg^{2+} 也会通过稳定 Ca-P 非晶态相而影响其晶体的生长速率,当 HA 形核后,由于晶核的生长缓慢,使得基体表面产生蔓延的台阶,发生晶体的横向生长。随着初始晶核的生长和新生晶核的形成,最终形成了针状的 HA 晶体(图 5d)。

3 结 论

(1) MPS 方法可以制备 HA+YSZ 涂层,YSZ 颗粒均匀地分布在 HA 基体中形成均匀的稳定相。

(2) 复合涂层中存在少量的未熔 ZrO_2 颗粒,且具有一定的孔隙。涂层中的 ZrO_2 主要以立方相存在,HA 分解生成较多的 α -TCP 以及少量的 CaO 杂质相,且 ZrO_2 与 CaO 反应生成 CaZrO_3 。

(3) 复合涂层在 SBF 中浸泡时间 7 d 后,涂层表

面局部沉积生成了球状的磷灰石颗粒;随着浸泡时间的延长,磷灰石薄膜面积明显增大向外铺展,28 d 后几乎全部覆盖整个涂层表面。说明试验制备的 YSZ 增韧 HA 复合涂层具有很好的生物活性。

参考文献:

- [1] Chang E, Chang W J, Wang B C, *et al.* Plasma spraying of zirconia-reinforced hydroxyapatite composite coatings on titanium: part 1 phase, microstructure and bonding strength [J]. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 1997, 8(4): 193-200.
- [2] Khor K A, Gu Y W, Pan D, *et al.* Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed HA/YSZ/Ti-6Al-4V composite coatings [J]. *Biomaterials*, 2004, 25(18): 4009-4017.
- [3] Chou B Y, Chang E. Plasma-sprayed hydroxyapatite coating on titanium alloy with ZrO_2 second phase and ZrO_2 intermediate layer [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 153(1): 84-92.
- [4] Chou B Y, Chang E. Plasma-sprayed zirconia bond coat as an intermediate layer for hydroxyapatite coating on titanium alloy substrate [J]. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 2002(13): 589-595.
- [5] Borisov Y, Sviridova I, Voynarovich S, *et al.* Investigation of the microplasma spraying process [C] // *Proceedings of the 2002 International Thermal Spray Conference*. Essen, Germany, 2002: 335-338.
- [6] 贺定勇, 孙旭峰, 赵力东, 微束等离子喷涂羟基磷灰石涂层 [J]. *无机材料学报*, 2007, 22(7): 754-758.
- [7] Kokubo T, Kushitani H, Sakka S, *et al.* Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W³ [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1990, 24(6): 721-734.
- [8] Wu J M, Yeh T S. Sintering of hydroxylapatite-zirconia composite materials [J]. *Journal of Materials Science*, 1988, 23(10): 3771-3777.
- [9] Svetina M, Ciacchi L C, Sbaizero O, *et al.* Deposition of calcium ions on rutile (110): a first-principles investigation [J]. *Acta Materialia*, 2001, 12(49): 2169-2177.

作者简介: 栗卓新,男,1963 年出生,博士,教授。主要从事焊接冶金及表面工程方面的研究工作。发表论文 60 余篇。

Email: zhcxie@bjut.edu.cn

MAIN TOPICS, ABSTRACTS & KEY WORDS

Micro-plasma sprayed zirconia reinforced hydroxyapatite composite coatings

LI Zhuoxin, WU Yongzhi, HE Dingyong, ZHAO Qiying (College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China). p1—4

Abstract: Hydroxyapatite (HA) + yttria stabilized zirconia (YSZ) bio-composite coatings deposited onto Ti-6Al-4V substrate through a micro-plasma spray (MPS) technique were immersed in simulated body fluid (SBF) to investigate their behavior in vitro. The formation of apatite on their surface was investigated to evaluate the bioactivity of the coatings. Surface morphologies and structure in the coatings were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD). Results showed that composite coatings consist of primitive cubic phase ZrO_2 , a quantity of $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ can be found because of the decomposition of HA at high temperature and the rapid cooling rate during MPS. Composite coatings contain some unmelted small ZrO_2 particles, though the HA melted well. Apatite can be formed on the coating soaked in SBF solution, which indicated that zirconia reinforced hydroxyapatite composite coatings possessed excellent bioactivity.

Key words: micro-plasma spraying; hydroxyapatite; zirconia; composite coating

Influences of processing parameters on mechanical properties of com-stir friction stir spot welding joints

YAN Keng¹, FENG Xinmei², ZHAO Yong¹, CAO Liang¹ (1. Provincial Key Laboratory of Advanced Welding Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, Jiangsu, China; 2. Nanjing Research Institute of Electronic Technology, Nanjing 210013, China). p5—8

Abstract: The objective of this paper was to represent the influences of processing parameters (rotation speed, radius of turn) of com-stir friction stir spot welding on the mechanical properties of welded joints by using LF21 aluminum alloy as base material. According to the results, the mechanical properties of welded joints increase along with the rotation speed of the tool as other welding parameter is constant. Shearing force of welded joints reaches as high as 3.47 kN when the rotation speed of the tool is 1 200 r/min. The mechanical properties of welded joint worsen when the rotation speed of the tool is higher than 1 200 r/min. When radius of turn only by changed, the mechanical properties of welded joints increase along with the radius of turn, and shearing force reaches 3.47 kN when the radius of turn is 0.5 mm. The mechanical properties of welded joints worsen when the radius of turn is over 0.5 mm. When LF21 aluminum alloy was used as base material, the differences of the microstructure between com-stir friction stir spot welded joints and friction stir spot welding joint are that the microstructure of com-stir friction stir spot welding joint has the “ear zone” formed by second-layer

plasticity ring besides the original plasticity ring.

Key words: com-stir friction stir spot welding; processing parameter; mechanical property

Numerical analysis about dependence relation between plastic zone spread direction for welded joints with interface crack and mixity angle of composite material

ZHANG Min, ZHOU Xiaohua, HUANG Dongliu, LV Na (School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China). p9—12

Abstract: Concentrated on the mismatched welded joints containing crack on the fusion line, plastic zone and compound angle were analyzed by using elasto-plastic finite element method. The relationship of plastic zone, strength matching and compound angle of welded joints containing single-edge crack on the fusion line was studied. The results show that strength matching has an obvious influence on the plastic zone for welded joints with crack on fusion line, i. e., plastic zone preferentially make development for material which has less yield strength, and plastic zone of under-matched welded joint is larger than that of over-matched welded joint in the same load lever; the crack tip field plastic zone decreases with compound angle, that is to say, when load lever is lower than yield strength of both sides of materials in interface crack, their relationship is linear, otherwise, their relationship is non-linear in welded joints.

Key words: finite element method; strength matching; fusion line; plastic zone; compound angle

Effect of welding parameter on weld penetration in laser-MIG hybrid welding of aluminum alloy

WANG Xuyou, WANG Wei, LIN Shangyang (Harbin Welding Institute, China Academy of Machinery Science and Technology, Harbin 150080, China). p13—16

Abstract: The influences of welding parameter during laser-MIG hybrid welding of 5A06 aluminum alloy on weld penetration were investigated. And weld penetrations of welding techniques as laser-MIG hybrid welding, MIG welding and laser welding were compared and analyzed. The results show that if MIG arc power being equivalent to 2 000 W laser power penetration was taken as a dividing line, the MIG arc power can be divided into two parts. One is higher power MIG arc zone, the other is lower power MIG arc zone. Combining 2 000 W laser power with lower power MIG arc, it is found that laser power determines hybrid weld penetration. The weld penetration of hybrid welding was deeper than that of MIG welding. However, the 2 000 W laser power was combined with higher power MIG arc, the hybrid weld penetration was mainly determined by MIG arc power. The hybrid welds showed key characters of MIG weld.