

# 等离子体熔融钛与羟基磷灰石混合粉颗粒 的形态和相组成\*

吕宇鹏 李士同 梁栋科 朱瑞富 李木森

(山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061)

雷廷权

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

**摘要** 利用等离子喷涂设备将 Ti 与羟基磷灰石 (HA) 的混合粉末喷射入水, 采用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪研究了 Ti+HA 入水颗粒的形态和相组成. 结果表明, 经等离子熔融喷射入水后, 钛粒子的尺寸小于 HA 粒子, 主要原因之一是 HA 内形成了空心结构. 空心结构的形成是由于 HA 在熔融时生成气相  $P_2O_5$  和  $H_2O$ , 它们在颗粒内聚集形成气泡. 入水 Ti+HA 粒子主要是由晶相和非晶相 HA、分解相磷酸三钙 (TCP) 和磷酸四钙 (TTCP) 以及 Ti 的化合物所组成. 由于与 Ti 的混合, HA 的分解加剧, 而 Ti 与 HA 粒子的融合及元素的扩散在飞行过程中已经发生.

**关键词** 等离子喷涂, 钛, 羟基磷灰石, 空心结构, 相组成

**中图法分类号** TG174.442, R318.08 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2002)12-1292-03

## MORPHOLOGY AND PHASE COMPOSITION OF PLASMA MELTED TITANIUM+HYDROXYAPATITE MIXED POWDER

LÜ Yupeng, LI Shitong, LIANG Dongke, ZHU Ruifu, LI Musen

School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061

LEI Tingquan

School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Correspondent: LÜ Yupeng, lecturer, Tel: (0531)8395966, Fax: (0531)2955999,

E-mail: Biosdu@sdu.edu.cn

Manuscript received 2002-01-27, in revised form 2002-04-29

**ABSTRACT** The mixed titanium+hydroxyapatite (HA) powder was sprayed into water using a plasma spray equipment. Morphology and phase composition of the molten particles were investigated by means of scanning electron microscope (SEM) and X-Ray diffractometer (XRD). The results show that the size of molten titanium particles is smaller than that of HA particles, which is mainly caused by the formation of hollow structure due to aggregation of gaseous  $P_2O_5$  and  $H_2O$  within molten HA particles. The mixed powder plasma sprayed into water is mainly composed of crystalline and amorphous HA, decomposed phases-tricalcium phosphate (TCP) and tetracalcium phosphate (TTCP) as well as compounds of titanium. The mergence of titanium and HA, and diffusion of elements, leading to titanium catalyzing HA decomposition, have happened during flight of particles.

**KEY WORDS** plasma spray, titanium, hydroxyapatite (HA), hollow structure, phase composition

钛及钛合金表面羟基磷灰石 ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) 涂层复合材料巧妙地利用了金属基体材料良好的力学性能和磷灰石涂层优异的生物学性能, 是临床常用的种植体材

料. 虽然在一定程度上可以认为磷灰石涂层的等离子喷涂技术已经成熟<sup>[1,2]</sup>, 但不可否认涂层与基体间的界面仍是种植体失效的主要位置. 因此, 为改善涂层与基体的结合性能, 人们开展了金属表面陶瓷涂层复合材料的结构和组分优化等方面的研究工作<sup>[3-6]</sup>. 在纯钛表面等离子喷涂 Ti-HA 梯度涂层也获得了较高的结合强度<sup>[7]</sup>. 在梯度涂层的等离子喷涂过程中, 由于熔融钛和羟基磷灰石 (HA) 粒子在基体表面同时沉积, 且在高温下被同时加热, 因此熔

\* 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目 9810

收到初稿日期: 2002-01-27, 收到修改稿日期: 2002-04-29

作者简介: 吕宇鹏, 男, 1970 年生, 讲师, 博士

融颗粒的形貌及其化学变化将对涂层的组织和性能产生重要影响。本文通过将混合粉末喷射入水, 研究等离子喷涂 Ti+HA 混合粉末过程中熔融颗粒形态和化学变化, 为 Ti-HA 梯度涂层制备工艺的优化提供实验依据。

## 1 实验方法

采用机械振动的方法将 50—80  $\mu\text{m}$  的 Ti 粉和 HA 粉进行混合, 其体积分数各为 50%。每次振动搅拌 10 min 后过孔径为 90  $\mu\text{m}$  筛, 以上程序重复 3 次。利用 Sulzer-Metco 9M 大气等离子喷涂系统将混合粉末在 30 kW 喷涂功率, 80—120 mm 喷涂距离条件下喷射入水。待入水颗粒沉淀后去水、自然干燥, 经超声振荡使凝结颗粒分散, 收集后进行相关检测。用 JXA-840 型扫描电子显微镜及其能谱附件观察颗粒的形貌和成分, 用 D/max-rB 型 X 射线衍射仪 ( $\text{CuK}\alpha$ ) 分析样品中的相组成。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 Ti 与 HA 熔融颗粒的尺寸与形态

图 1 为将 Ti+HA 粉末喷入水后的颗粒形貌, 与制备涂层不同, 将粉末喷射入水可较完整地保留颗粒的形态特征, 便于观察粒子熔融状态的形貌。可以看出, 绝大多数粒子呈较理想的球形, 说明其在等离子弧中熔化充分, 并在飞行过程中发生了球形化。在粉末中未发现明显的未熔颗粒, 即使较大的颗粒也呈较规则的球形。用 SEM 对图 1 中粒子进行的 EDAX 成分分析表明, 直径在 30  $\mu\text{m}$  以上的均为 HA 颗粒, 而 Ti 颗粒的直径一般在 20  $\mu\text{m}$  以下, 表明熔融的 Ti 颗粒在等离子弧中更易分散为较小粒子, 其分散后的颗粒直径亦比分散后的 HA 颗粒的直径要小。

在图 1 中可看到一个内部呈空泡状破碎的 HA 颗粒, 因此怀疑其它 HA 颗粒是否也为空心 HA 球。对喷水颗粒进行捶击后再进行观察, 发现视野中有大量颗粒为空心球; 球的颗粒大小不同, 且壁厚不均 (见图 2)。空心形态表明, 这是由气泡积聚所形成的。在熔融状态, HA



图 1 熔融 Ti+HA 颗粒的形貌

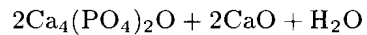
Fig.1 Morphology of Ti+HA particles plasma sprayed into water



图 2 熔融 Ti+HA 颗粒的空心形态

Fig.2 Hollow morphology of Ti+HA particles plasma sprayed into water

可通过下式分解出  $\text{P}_2\text{O}_5$ 。



$\text{P}_2\text{O}_5$  在 360  $^\circ\text{C}$  即发生升华。以粒子的飞行速度为 200 m/s 计算, 要通过 120 mm 的喷涂距离, 其飞行时间只有约  $6 \times 10^{-4}$  s。但水冷方式减缓了其冷却速度, 为  $\text{P}_2\text{O}_5$  继续积聚形成较大空泡创造了条件。喷涂过程中, 颗粒外壁析出的  $\text{P}_2\text{O}_5$  直接升华到空气中, 而其内部析出的  $\text{P}_2\text{O}_5$  将在液相 HA 中汇集, 逐渐形成空泡。HA 分解出的  $\text{H}_2\text{O}$  蒸汽也将促进空泡的生长, 但  $\text{P}_2\text{O}_5$  与  $\text{H}_2\text{O}$  谁的贡献较大, 尚难以确定。随着空泡的膨胀, HA 的温度下降, 粘度增大, 空泡最终固定在 HA 内部。气泡的形成是入水熔融 HA 粒子比 Ti 粒子尺寸大的主要原因之一, 因为熔融 Ti 粒子在熔融过程中没有气相的生成, 不形成空心结构。Ti 和 HA 粒子不同的内部结构将导致它们不同的扁平化特征, 这对 Ti-HA 梯度涂层制备时粉末参数的选择具有重要意义。除此之外, 这种空心结构的发现还有助于深入了解涂层中孔隙形成的机制和控制多孔涂层的形成。HA 的大部分空心结构将在随后的扁平化过程中消失, 少部分将保留于涂层中成为孔隙, 即 HA 的空心结构也是涂层中孔隙的主要来源。这个观察结果同时揭示了可以通过对原始粉末参数和喷涂工艺参数的选择制备具有特定形态的表面多孔涂层, 这在应用中具有重要意义。

### 2.2 Ti 与 HA 粒子的融合

图 3 显示了几个粒子在飞行过程中相遇、聚合在一起而保留下来的情形, 其中 A、B 处粒子和 C 处的成分分析结果如表 1 所示。可见以含 Ca 和 P 为主的球含有少量的 Ti, 以含 Ti 为主的球也含一定量的 Ca 和 P。C 处聚合颗粒的 Ca、P 及 Ti 含量均较高。各处的 Ca 与 P 的原子比明显高于 1.67, 表明颗粒失 P 严重, 这对其结构完整性不利。A、B 点的颗粒入水后即相互分离, 彼此



图3 Ti+HA 聚合粒子的形态

Fig.3 Morphology of an integrated Ti+HA particle

表1 图3中A, B, C处的EDAX成分分析结果

Table 1 EDAX results of positions A, B and C in Fig.3

Position	Composition (atomic fraction, %)			Ca/P
	Ca	P	Ti	
A	4.45	1.82	40.25	2.44
B	28.18	13.05	0.61	2.16
C	16.22	8.55	6.05	1.89

间不可能再发生元素间的扩散, 则这种 Ca, P, Ti 3 元素共存的成分分布只可能是熔融粒子在飞行过程中发生聚合所致, 说明即使经简单的机械混合, Ti+HA 粉末在喷涂过程中仍能发生粒子的融合和元素的相互扩散. 至于熔融后元素只发生扩散还是生成化合物, 从 XRD 分析中可得到结果.

### 2.3 入水粒子相组成

图4为将Ti+HA粉末喷入水中所收集颗粒的XRD谱, 主要由晶相和非晶相HA、分解相磷酸三钙TCP和

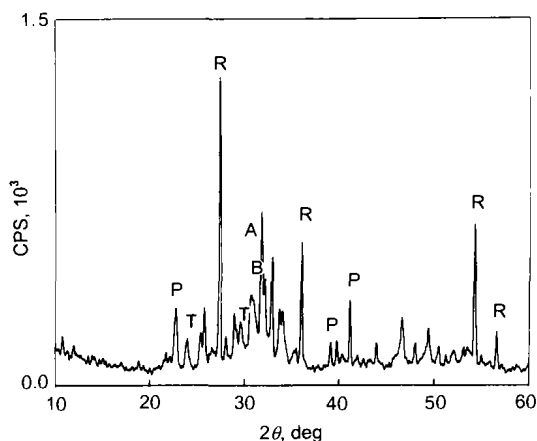


图4 Ti+HA 混合粉末喷射入水颗粒的X射线衍射图

Fig.4 XRD spectrum of Ti+HA particles sprayed into water  
(A— $\alpha$ -TCP, B— $\beta$ -TCP, P— $Ti_{1.7}P$ , R— $TiO_2 \cdot 6H_2O$ , T—TTCP, unmarked peaks—HA)

磷酸四钙 TTCP 及 Ti 的化合物所组成. 与其他的实验结果<sup>[8]</sup>相比, HA 分解相 TCP 和 TTCP 的含量明显增多, 且峰形更加完整清晰, 说明成分的混合促进了 HA 的分解. 另外, 出现了 Ti, P 化合物  $Ti_{1.7}P$  和金红石型  $TiO_2$ . 以上现象表明, 相对于在基体上沉积, 水中较低的冷却速度也改变了 Ti 与 HA 和 O 的反应进程, Ti-P 间的相互扩散及其反应在水中冷却时可以较充分地进行, 生成了 Ti-P 化合物, P 的丢失使 HA 的分解和非晶化加剧, 导致粒子中 TTCP 和 TCP 的含量明显增加.  $TiO_2$  在较低的温度下主要为板钛矿或锐钛矿型, 700 °C 以上才以金红石的形式出现, 也说明较低的水冷速度为 Ti 的氧化提供了时间和温度条件.

但上述反应产物在涂层的 XRD 谱中并未得到反映, 据此可推出 Ti 的氧化和 Ti-P 间的反应主要是在入水后的冷却过程中发生. 同时因入水后颗粒间处于相互分散状态, Ti 与 HA 的熔滴间不可能再发生融合, 所以可判定 Ti 与 HA 的熔滴在飞行过程中已经发生融合, 但形成涂层时没有足够的时间进行扩散和反应, 只有在水中冷却时才能够生成 Ti-O 和 Ti-P 的化合物. 这对涂层是有利的, 因为仅有扩散可提高粒子间的结合强度, 未形成化合物可使各原子处于相对独立的状态, 能够较顺利地通过后续处理恢复 HA 的完整性. 而单枪喷涂混合粉末有利于 Ti 与 HA 间的融合, 粉末的机械混合可在一定程度上防止 Ti 与 HA 发生严重的化学反应.

### 3 结论

(1) 经等离子熔融喷射入水后, Ti 粒子的尺寸小于 HA 粒子, 主要原因之一是 HA 内形成了空心结构, 空心结构的形成是由于 HA 在熔融时生成气相  $P_2O_5$  和  $H_2O$ . 它们在颗粒内聚集形成气泡.

(2) 入水 Ti+HA 粒子主要是由晶相和非晶相 HA、分解相 TCP 和 TTCP 以及 Ti 的化合物所组成. 由于与 Ti 的混合, HA 的分解加剧. 而 Ti 与 HA 粒子的融合及元素的扩散在飞行过程中已经发生.

### 参考文献

- [1] Ducheyne P. *J Biomed Mater Res: Appl Biomater*, 1987; 21: 219
- [2] Gross K A, Berndt C C. *Key Eng Mater*, 1991; 53-55: 124
- [3] Laceyfield W R, Hench L L. *Biomaterials*, 1986; 7: 104
- [4] Barth E, Hero H. *Biomaterials*, 1986; 7: 273
- [5] Ellies L G, Nelson D G A, Featherstone J D B. *Biomaterials*, 1992; 13: 313
- [6] Lamy D, Pierre A C, Heimann R B. *J Mater Res*, 1996; 11: 680
- [7] Kyeck S, Perner P. *Mater Sci Forum*, 1999; 308-311: 368
- [8] Tsui Y C, Doyle C, Clyne T W. *Biomaterials*, 1998; 19: 2015