

悬浮液等离子喷涂制备氟代羟基磷灰石生物涂层

时 丽, 白 玉, 周生健, 迟柏祥, 马 文

(内蒙古工业大学 内蒙古自治区薄膜与涂层重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘 要: 主要以氟代羟基磷灰石(FHA)悬浮液为原料, 采用悬浮液等离子喷涂技术, 在钛基体表面制备了 FHA 涂层。通过 XRD, SEM, FT-IR 以及 XPS 等测试手段, 对不同喷涂功率制备的 FHA 涂层进行表征, 并测试其性能。结果表明, 粉体及制备的涂层主要晶相为 HA, 但是粉体进入等离子火焰形成涂层的过程中发生分解, 生成 α -磷酸钙(α -TCP), β -磷酸钙(β -TCP), 以及磷酸四钙(TTCP)等分解产物。XPS 结果证明 F 离子成功取代了 OH 基团进入 HA 晶格中, 导致 FHA 涂层的抗溶解性明显提高。电化学实验结果表明, 随着喷涂功率的增加, 涂层的抗腐蚀性能提高。

关键词: 悬浮液等离子喷涂; 氟代羟基磷灰石; 生物涂层; 相分析; 抗腐蚀性

中图分类号: TQ174.75; TQ174.75⁺8.16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0540-05

羟基磷灰石(HA)是人体骨骼及牙齿的主要无机成分, 因此具有良好的生物活性以及骨传导性, 在骨修复和骨替换等方面具有广泛应用^[1-3]。但其溶解速率快^[4], 强度低, 力学性能差^[5]等缺点也逐渐暴露, 难以满足更多的医疗需求。对于 FHA 涂层而言, 它不仅能够在具有良好力学性能的前提下还具有一定的生物活性, 并且还可以起到阻止有毒金属离子释放到生物体内的作用^[6,7]。另外, 通过用 F 离子取代 OH 基团进入 HA 晶体结构中形成 FHA 这种方式, 能够解决溶解速率过快的问题。这主要是由于 F 离子对 OH 基团中氢原子具有强大的吸附作用, 以及氟离子(F⁻)的离子半径比羟基(OH⁻)的离子半径小, 使得 HA 晶体更加稳定^[8,9]。另外, 中等氟掺杂量的 FHA 的生物活性与 HA 相差不大。总之, FHA 涂层是可以作为骨替代物及植入物的优良选择。

目前, 制备生物涂层的各种技术层出不穷, 例如, 溶胶-凝胶^[10], 电化学沉积^[11,12], 电子束沉积^[13]和脉冲激光沉积(PLD)^[14], 但最常见的技术是热喷涂沉积^[15], 并且大气等离子喷涂制备 HA 涂层是唯一得到美国食品和药物管理局(FDA)批准的方法^[16]。但是, 大气等离子喷涂需要使用具有合适粒度范围和良好流动性的粉体, 因而粉体必须通过一系列繁琐的压碎和附聚方法如喷雾干燥等来制备^[17], 而这一系列的过程将导致原材料过度浪费。然而, 悬浮液等离子喷涂能够避免这一弊端, 具有无需二次造粒, 控制晶粒长大, 以及

简化工艺环节等优点。因此如何通过这种制备方法获得更优性能的 FHA 涂层仍然具有一定的研究价值。

1 实 验

实验所用的粉体均由湿化学法制备, 以四水硝酸钙, 磷酸氢二氨以及氟化氨为原料, 按照摩尔比为 Ca:P:F=16.7:10:1 比例进行配制, 将反应温度控制在 60 °C, pH 值保持 9~10 之间。反应结束后, 将获得的粉体陈化, 用去离子水透析, 除去氨和盐, 留存备用。另外, 为了得到分散均匀稳定的悬浮液, 向固含量(质量分数)为 15%的 FHA 水性分散液中加入 1%的焦磷酸钠作为分散剂, 其中粉体质量计算直接按理论值计算即可(实验过程中损耗忽略不计)。将制备好的 FHA 悬浮液放入球磨机中, 球磨 2 h, 然后直接用于喷涂, 不做停留。

与大气等离子喷涂不同的是, 悬浮液等离子喷涂的进料装置采用蠕动泵和二流体式雾化喷嘴作为送料装置, 将制备均匀的 FHA 悬浮液以外部进料的方式注入到等离子火焰中, 然后经过一系列的加速、蒸发、融化等过程, 最后冷却凝固在基体钛(TA2, 10 mm×10 mm×2 mm)表面形成涂层。其中, 钛基体端面需经 24 目喷砂预处理, 无水乙醇超声清洗后使用。由于是首次采用悬浮液等离子喷涂装置, 没有实物可参考, 所有的工艺参数都是借鉴文献后结合实际情况进行调整。在保证其它工艺参数不变的前提下, 探究不同功

收稿日期: 2019-02-15

基金项目: 国家自然科学基金(51462026; 51672136); 内蒙古自然科学基金(2018MS05010)

作者简介: 时 丽, 女, 1993 年生, 硕士, 内蒙古工业大学材料学院, 内蒙古 呼和浩特 010051, 电话: 0471-6575752, E-mail: 17390719064@163.com

率对 FHA 涂层成分及性能的影响。具体工艺参数如表 1 所示。

采用日本产 D/MAX-2500/PC 型 X 射线衍射仪 (XRD)对样品进行物相分析。利用 Nexus 870304 型傅里叶红外光谱仪测试样品的 FT-IR 图谱。通过 Thermo escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪测试样品的化学组成及元素状态。另外,用 Sigma500AMCSA 型场发射扫描电子显微镜对涂层表面的微观形貌进行观察及分析。

2 结果与讨论

2.1 FHA 涂层的相组成

图 1 为 HA、FHA 粉体以及不同喷涂功率制备的 FHA 涂层的 XRD 图谱。从图中可以看出,粉体及涂层的主晶相均为 HA 相,HA 及 FHA 粉体中没有任何杂质相,但是当粉体进入等离子体火焰中,在高温下发生部分分解,生成 α -TCP, β -TCP 以及 TTCP 等分解产物。并且发现随着喷涂功率的增加, α -TCP 的衍射峰峰强增加,即 α -TCP 分解含量明显增多。

图 2 为 HA、FHA 粉体以及不同喷涂功率制备的 FHA 涂层的 FT-IR 图谱。据图谱显示,HA、FHA 粉体以及涂层均在 1040~1090 cm^{-1} 和 963~960 cm^{-1} 附近

表 1 等离子喷涂工艺参数

Table 1 Plasma spraying process parameters

Process parameter	Value
Ar flow rate/ $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$	35
H_2 flow rate/ $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$	5
Feedstock flowrate/ $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$	68
Spray distance/mm	40
Atomization pressure/MPa	0.1
Spray power/kW	35, 40, 45

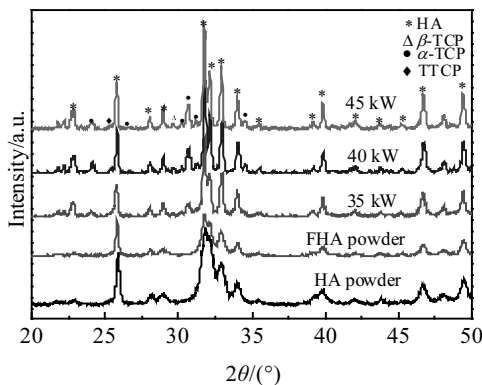


图 1 HA、FHA 粉体及不同功率制备的 FHA 涂层的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of HA, FHA powders and FHA coatings prepared at different powers

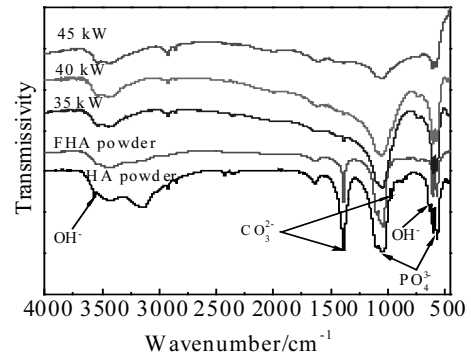


图 2 HA、FHA 粉体及不同功率制备的 FHA 涂层的 FT-IR 图谱

Fig.2 FT-IR spectra of HA, FHA powder and FHA coating prepared at different powers

检测到典型的 PO_4^{3-} 特征峰,以及在 3570 cm^{-1} 左右的 OH 特征峰,以及在 3570 cm^{-1} 左右的 OH 特征峰。另外,在 1465 和 875 cm^{-1} 附近存在着 CO_3^{2-} 特征峰,这主要是由于 CO_2 进入悬浮液中形成了 CO_3^{2-} ,而 CO_3^{2-} 的存在有利于促进类骨磷灰石的形成,这也是悬浮液等离子喷涂的潜在优势。但是悬浮液进入等离子火焰后,水分蒸发,导致 CO_2 逸出, CO_3^{2-} 含量急剧减少,涂层特征峰峰强也明显减弱。另外发现,在 631 cm^{-1} 处 HA 仅有的 Ca-OH 特征峰在 FHA 粉体及涂层的图谱中并未出现,这可能是由于 F 离子取代导致的,但是 F 以何种形式存在,FT-IR 分析并不能得到可靠地确定。为了确认 F 离子的存在以及是否取代 OH 基团进入 HA 结构,采用 XPS 分析会更可靠。

图 3 是 FHA 粉体以及不同功率制备的 FHA 涂层的 XPS 图谱。结果表明,在 FHA 涂层中,所有元素

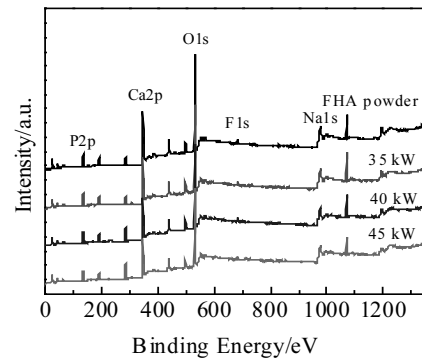


图 3 FHA 粉体以及不同功率制备的 FHA 涂层的 XPS 图谱
Fig.3 XPS spectra of FHA powder and coatings prepared at different powers

Ca, P, O 和 F 均存在。其中 347.1 eV 是 HA 或 FHA 中 Ca^{2+} 的典型结合能, 位于 133.0 eV 的 P 2p 可归因于 PO_4^{3-} , 这证明了磷灰石的形成。XRD、FT-IR 结果也支持这一观点。并且 F 1s 在 684.3 ± 0.1 eV 处的结合能显示 F 离子已被结合到 HA 结构 (F 1s 在 684.3 eV 处是 FHA 中 F 的证据, 而 CaF_2 中 F 1s 的峰值为 686.7 eV)。换句话说, 悬浮液等离子喷涂没有改变 FHA 涂层中 F 的现有状态。

2.2 FHA 涂层的形貌及结构

图 4 为不同功率制备的 FHA 涂层的截面形貌。从图中可以发现, 当喷涂功率分别为 35, 40 kW 时, 涂层厚度分别为 252.5, 239.8 μm , 但是当喷涂功率达到

45 kW 时, 涂层厚度为 462.3 μm , 沉积效率明显提高。图 4d、4e、4f 分别为不同功率制备的涂层截面形貌的局部放大图。从图中可以发现喷涂功率最大时, 冲击在基体上的扁平化颗粒最多, 且未熔颗粒明显减少。喷涂功率越小, 涂层组织越疏松, 夹杂的未熔颗粒越多, 颗粒融化效果相对较差。究其原因, 主要是由于功率过低时, 颗粒在飞行过程中速度、温度较低, 导致粉体部分颗粒未能融化, 或者未到达基体时就基本冷却, 以粉体状态黏附在涂层表面, 甚至在基体前掉落, 导致沉积效率比较低, 涂层质量下降。

2.3 FHA 涂层性能

图 5 为不同功率制备的 FHA 涂层以及喷涂功率

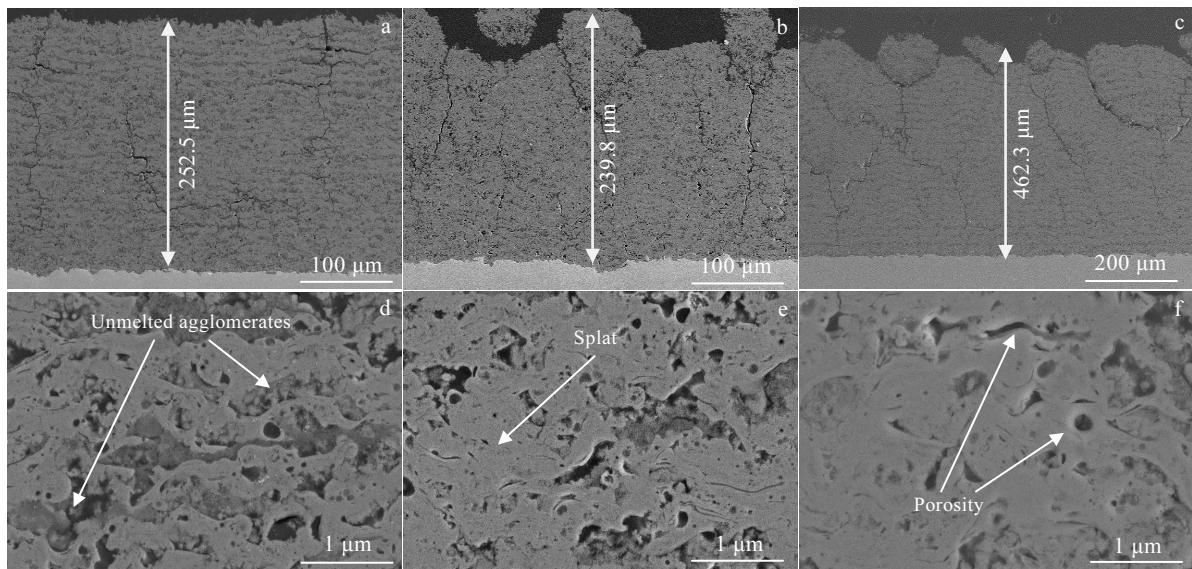


图 4 不同喷涂功率制备的涂层截面的 SEM 形貌

Fig.4 SEM images of cross-section morphologies of coatings prepared at different spray powers: (a, d) 35 kW; (b, e) 40 kW; (c, f) 45 kW

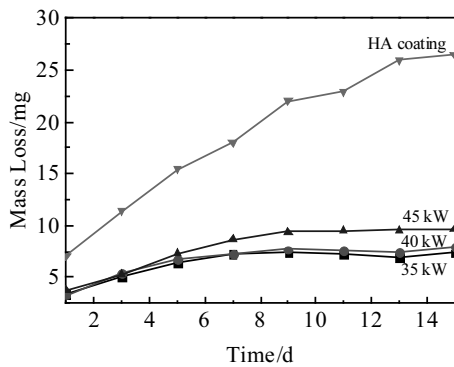


图 5 FHA 涂层以及 HA 涂层的在柠檬酸缓冲溶液中的失重曲线
Fig.5 Mass loss curve of FHA and HA coatings prepared at different powers in citric acid buffer solution

45 kW 时制备的 HA 涂层在柠檬酸缓冲溶液中浸泡 0~15 d 的质量损失情况。从图中可以发现, FHA 涂层的溶解速率远远小于 HA 涂层的溶解速率, 故 F 离子的掺入明显提高了抗溶解性。

图 6 为不同试样在模拟体液(SBF)中测得的动电位极化曲线。根据 Tafel 外推法对曲线进行拟合, 测得腐蚀电位 (E_{corr}) 和电流密度 (i_{corr}) 参数。从图中可以发现, 其中纯钛的腐蚀电位最小, 腐蚀电流最大, 原因是纯钛打磨抛光后使得表面氧化层很薄, 膜层脆弱, 导致耐腐蚀性差。但是在钛基体表面涂覆的 FHA 涂层能有效地提高抗腐蚀性。

极化电阻 (R_p) 使用 Stern Geary 式 (1) 计算得出; 涂层保护效应 (protection effect, PE) 通过式 (2) 计算得出:

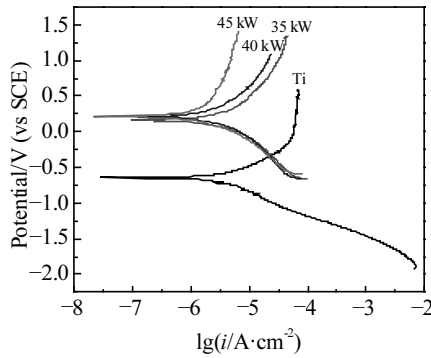


图 6 FHA 涂层以及钛基体在 SBF 中的电化学腐蚀曲线

Fig.6 Electrochemical corrosion curves of FHA coatings prepared at different powers and titanium substrate in SBF

表 2 FHA 涂层以及钛基体在 SBF 中的腐蚀参数

Table 2 Corrosion parameters of FHA coatings prepared at different powers and titanium substrate in SBF

Sample	E_{corr}/V	$i_{\text{corr}}/\mu A$	$R_p/k\Omega$	PE/%
Pure Ti	-0.6689	3.35	24.93	-
35 kW	0.1545	1.41	41.10	57.91
40 kW	0.2267	0.90	71.60	73.10
45 kW	0.2249	0.63	92.44	81.16

$$R_p = \frac{1}{2.3} \cdot \frac{b_a \cdot |b_c|}{b_a + |b_c|} \cdot \frac{1}{i_{\text{corr}}} \quad (1)$$

$$PE = 1 - \frac{i_{\text{corr, coating}}}{i_{\text{corr, substrate}}} \quad (2)$$

其中, R_p 是极化电阻, PE 为涂层保护效应, b_a 和 b_c 分别是阳极和阴极 Tafel 斜率, $i_{\text{corr, coating}}$ 和 $i_{\text{corr, substrate}}$ 分别是涂层和基底的腐蚀电流。计算结果如表 2 所示。随着喷涂功率的增加, 涂层的极化电阻增大, 对钛基体的保护效应也逐渐增大, 故涂层的抗腐蚀性能也相应提高。

3 结 论

1) 利用悬浮液等离子喷涂技术可以制备 FHA 涂层。在其它工艺参数一定的前提下, 喷涂功率 45 kW 制备的 FHA 涂层结构相对致密, 孔隙以及未熔颗粒较少, 沉积效率最高。

2) 粉体及涂层主晶相均为 HA, 但是进入等离子火焰后, FHA 粉体发生分解, 生成 α -TCP, β -TCP, 以及 TTCP 等分解产物。

3) F 离子取代 OH 基团进入晶格中。而且 F 离子的

掺入使得 FHA 涂层的抗溶解性明显提高。

4) 相较于钛基体而言, 喷涂功率增加, FHA 涂层的腐蚀电流减小, 极化电阻增大, 涂层对钛基体保护效应增强。

参考文献 References

- [1] SØballe K. *Acta Orthopaedica Scandinavica*[J], 1993, 64(255): 1
- [2] Chevalier J, Gremillard L. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2009, 29(7): 1245
- [3] Zeng Yongxiang(曾永香), He Rui(贺 瑞), Pei Xibo(裴锡波) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(3): 727
- [4] Cheng K, Zhang S, Weng W. *Surface and Coatings Technology* [J], 2005, 198(1-3): 237
- [5] Zhang Chao, Xu Haifeng, Geng Xin et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2016, 25(7): 1255
- [6] Lv Xiaowei(吕晓卫), Lin Xin(林 鑫), Cao Yongqing(曹永青), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 44(4): 714
- [7] Cavalli M, Gnappi G, Montenero D et al. *Journal of Material Science*[J], 2001, 36(13): 3253
- [8] Mann S, Ozin G A. *Nature*[J], 1996, 382: 313
- [9] Gineste L, Gineste M, Ranz X. *Journal of Biomedical Materials Research*[J], 1999, 48(3): 224
- [10] Kim H W, Knowles J C, Salih V et al. *Journal of Biomedical Materials Research*[J], 2004, 71B(1): 66
- [11] Wang J, Chao Y, Wan Q et al. *Acta Biomaterialia*[J], 2009, 5(5): 1798
- [12] Ni Jun(倪 军), Liu Rongfang(刘榕芳), Xiao Xiufeng(肖秀峰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(1): 119
- [13] Lee E J, Lee S H, Kim H E et al. *Biomaterials*[J], 2005, 18(26): 3843
- [14] Gyorgy E, Grigorescu S, Socol G et al. *Applied Surface Science*[J], 2007, 253(19): 7981
- [15] Chen Haibo(陈海波), Han Yong(憨 勇), Xu Kewei(徐可为). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(5): 754
- [16] Aruna S T, Kulkarni S, Chakraborty M et al. *Ceramics International*[J], 2017, 43(13): 9715
- [17] Toma F L, Potthoff A, Berger L M et al. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2015, 24(7): 1143

Preparation of Fluorohydroxyapatite Bio-Coating by Suspension Plasma Spraying

Shi Li, Bai Yu, Zhou Shengjian, Chi Baixiang, Ma Wen

(Inner Mongolia Key Laboratory of Thin Film and Coatings, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: Home-synthesized FHA powders were used to obtain a water-based suspension. And the FHA coating was fabricated on a Ti substrate by suspension plasma spraying technique. The effect of spraying power on the microstructure and properties of coatings was studied. The crystalline phases and chemical composition of the coatings were characterized through XRD, SEM, FT-IR and XPS. The result shows that all coatings contain a HA major phase and the decomposition phases (α -TCP, β -TCP and TTCP). FT-IR and XPS results confirm the presence of fluorine in the as-sprayed coatings. The solubility result shows that the substitution of fluorine into the HA structure has a positive effect on the dissolution resistance of the HA. The corrosion behavior was studied in a SBF solution using potentiodynamic polarization test, and the results indicate that the coatings enhance the corrosion resistance of the Ti substrate.

Key words: suspension plasma spraying; fluorohydroxyapatite; bio-coating; phase analysis; corrosion resistance

Corresponding author: Bai Yu, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, P. R. China, Tel: 0086-471-6575752, E-mail: 18847123425@163.com