

水热电沉积羟基磷灰石涂层的研究

刘榕芳, 肖秀峰, 林岚云, 陈古镛

(福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007)

摘要 在 $0.0105 \text{ mol/L Ca(NO}_3)_2$, $0.0063 \text{ mol/L NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 0.1 mol/L NaNO_3 , $\text{pH} = 4.6$ 的电解液中, 控制温度 $60 \sim 200^\circ\text{C}$, 恒电流 0.4 mA/cm^2 , 通过水热电沉积法制备羟基磷灰石涂层. 实验结果表明, 涂层晶体端面呈六边形棒状结构, 涂层组分为缺钙磷灰石 $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$. 经 800°C 烧结后涂层分解为 HA 和 $\beta\text{-TCP}$ 的混合物. 随温度升高, 涂层 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 不断增大, 涂层组分逐渐接近计量比的 HA. 涂层质量和结合强度随温度升高先增后减, 在 160°C 时达到最大值 16.7 MPa .

关键词 羟基磷灰石; 水热电沉积; 涂层; 结合强度

中图分类号 O 647.11; TQ 174.1

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2004)02-0304-05

金属与合金虽然具有足够的强度和韧性, 但属于生物惰性材料, 与骨的结合是一种机械锁合, 易造成金属植入体松动脱落. 为了解决金属植入体长期固定问题, 利用表面改性技术在金属材料表面涂覆具有生物活性的羟基磷灰石 [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 简称 HA] 陶瓷涂层, 使新生骨与涂层直接形成化学键而达到固定的目的, 已成为近年来生物医用材料的研究热点^[1]. 目前制备 HA 涂层的方法主要是等离子喷涂法^[2], 但该方法是一线性工艺, 在表面多孔或形状复杂的金属材料表面得不到均匀涂层, 且制备过程中温度高, 造成 HA 的分解和相变, 导致 HA 的生物活性下降, 使其在临床上的广泛应用受到极大的限制. 因此, 相继又发展了电沉积法、电泳法、仿生法和溶胶-凝胶法等方法^[3]. 其中电沉积法因在温和条件下进行, 可控制的试验参数较多, 工艺简单, 属非线性工艺, 而引起人们的重视^[4, 5]. 但电沉积得到的沉积物是 HA 的前驱体, 需经水热处理后才能转化为纯的 HA 涂层^[6].

水热法目前主要用于多晶薄膜的制备, 但单独的水热法需要较高的温度和压力^[7]. 水热电沉积法综合了电沉积法和水热法两者晶体生长速率快, 电流效率高等优点, 已广泛用于钙钛矿型 (ABO_3) 陶瓷薄膜的制备^[8, 9]. 根据电沉积需经水热处理才能转化为 HA 的特点, 将水热电沉积技术用于 HA 涂层的制备, 不需后处理一步就能直接得到 HA 涂层.

本文采用水热电沉积法成功制备了 HA 涂层, 探讨了水热电沉积对 HA 涂层的表面形貌、组分和结构的影响, 测试了涂层和基体的界面结合强度.

1 实验部分

1.1 基体预处理和电沉积

基体选用纯钛片, 线切割成 $10 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, 实验前在金相抛光机中用 $1^\# \sim 6^\#$ 金相砂纸抛光, 用 10% 草酸煮沸刻蚀 1 h 后, 再置于丙酮中超声波清洗 20 min.

将 $0.0105 \text{ mol/L Ca(NO}_3)_2$, $0.0063 \text{ mol/L NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 0.1 mol/L NaNO_3 的混合溶液用 HNO_3 和 $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ 调节溶液 $\text{pH} = 4.6$, 控制溶液总 $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.667$. 用 EDTA 滴定法测定钙含量, 用钒钼酸铵分光光度法测定磷含量. 试剂 (上海化学试剂公司) 均为分析纯, 用二次蒸馏水配制电解液.

电沉积装置见图 1, 以内衬 Teflon 密闭不锈钢瓶为容器 (200 mL), 电解液 150 mL , 填充度 75%. 用外部加热方式将不锈钢瓶置于集热式磁力搅拌器中加热控温 $100 \sim 200^\circ\text{C}$, 通过瓶内溶液加温产生

收稿时期: 2003-04-01.

基金项目: 福建省自然科学基金重大项目 (批准号: 2000F003) 资助.

联系人简介: 刘榕芳 (1955 年出生), 女, 副教授, 主要从事电化学和生物材料研究. E-mail: rflu@vip.sina.com

压强. 以经预处理的纯钛片为阴极, 铂片为阳极, 电极接线柱用Teflon 垫圈绝缘密封. 用HPD-1 型恒电位仪(吉林延边永恒电化学仪器厂)提供直流电源, 在 0.4 mA/cm^2 恒电流条件下电沉积120 min.

1.2 涂层测试

用 Philips Series XL30 ESEM 环境扫描电镜观察涂层表面形貌; Philips Series XL30 EDAX 能谱仪对涂层进行元素扫描定量分析; Philips X Perd M PD X 射线衍射仪分析涂层晶体结构, 测试条件: 铜靶($\lambda = 0.154\ 06\text{ nm}$), 管压40 kV, 管流40 mA, 扫描速率2 $\text{^\circ/min}$, 步长0.02 $^\circ$; Nicolet Avatar 360 FT IR 光谱仪测定涂层中磷酸根和羟基的振动光谱, 分辨率4 cm^{-1} , 扫描次数32; Instron 2195 万能材料试验机采用粘结拉伸法测试基体和涂层的界面结合强度, 每种涂层的结合强度为5 个数据的平均值. 涂层与基体的结合强度按式 $\sigma = F/S$ 计算, 式中F 为涂层断裂时最大拉力, S 为样品面积, σ 为界面结合强度.

2 结果与讨论

2.1 涂层表面形貌

图2 为不同温度下涂层的表面形貌图. 在100 $^\circ\text{C}$ 下沉积物为无序排列, 端面呈针状; 随着沉积温度的升高, 晶体端面边长和长度逐渐增大, 晶体呈棒状.

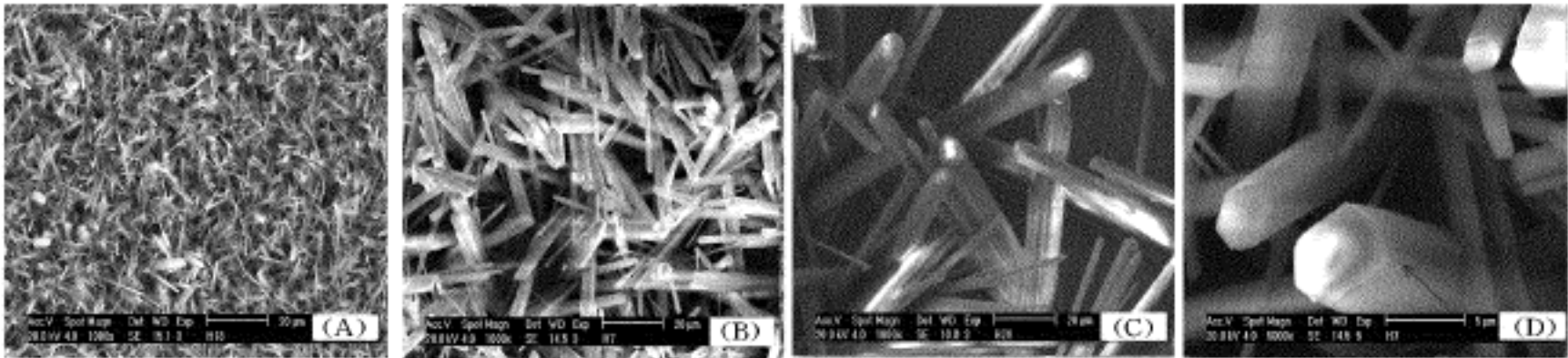


Fig.2 ESEM micrographs of the coatings formed at 0.4 mA/cm^2 for 2 h
(A) 100 $^\circ\text{C}$; (B) 160 $^\circ\text{C}$; (C) 200 $^\circ\text{C}$; (D) magnifying 5 000 multiple at 160 $^\circ\text{C}$.

图3 为在扫描电镜中测出的晶体端面边长和长度随温度的变化图. 从图3 可见, 晶体端面边长和长度随温度升高而增大, 生长不均匀, 且随温度升高呈增大趋势. 由高倍率ESEM 图2(D)可清晰地看出, 晶体端面呈六边形, 表面平整光滑, 呈层状生长. 由结晶动力学分析可知, 溶液中的晶粒达到临界晶核的粒度后能够继续长大为稳定的晶体. 温度低, 临界晶核的粒度小, 晶粒容易达到临界晶核的粒度并继续长大, 表现为晶核形成多, 成核速率快. 同时, 晶体在较低的温度下的生长速度慢, 二者综合作用的结果导致结晶多, 粒度小[图2(A)]. 温度较高时, 临界晶核的粒度变大, 小的晶胚由于具有大的表面能而溶解, 不能形成稳定的晶核, 大于临界晶核的晶粒相对较少, 因而晶核形成的数量相对较少; 同时, 晶体在较高的温度下具有更快的生长速度, 因而提高反应温度能够获得更大的晶粒[图2(C)].

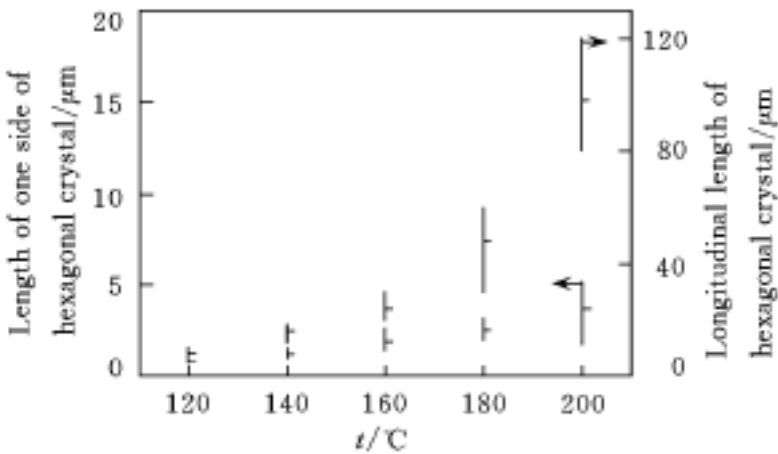


Fig.3 Length of one side and longitudinal length of hexagonal crystals as a function of the electrolyte temperature

2.2 涂层质量

图4示出涂层沉积质量随温度的变化关系曲线图. 在相同电量的情况下, 涂层质量随温度的升高

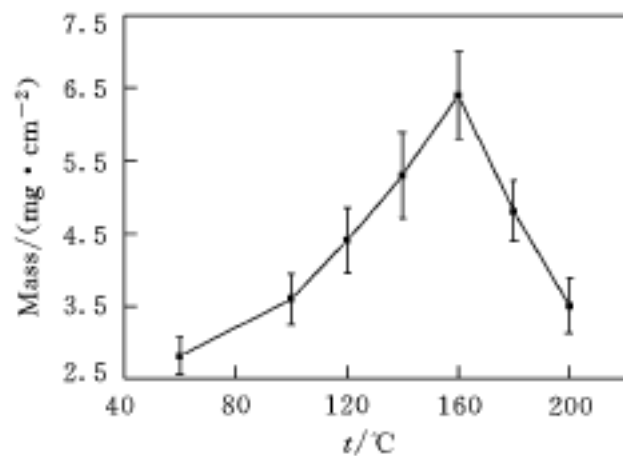


Fig.4 Mass gain of the coatings as a function of the electrolyte temperature

先增后减, 在 160 达到最大值. HA 的电沉积属阴极还原沉积机理, 沉积过程极其复杂^[10], 大致涉及到如下反应:

$$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$$

$$\text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$10\text{Ca}^{2+} + 6\text{PO}_4^{3-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$$

溶剂水首先在电极表面还原析氢形成 OH^- , 随后 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 通过扩散进入电极双电层与 OH^- 结合形成 HA 晶体.

晶体生长涉及到两个热力学因素: 一是晶体生长的驱动力为相对过饱和度; 二是从本体溶液扩散到基体表面的活化能垒, 直流电可以降低能垒. 实验表明, 离子扩散过程是 HA 电沉积的速控步骤, 其表观活化自由能为 50 kJ/mol ($52 \sim 92$)^[11]. 如果在水热条件下, 扩散过程仍是速控步骤, 由于水热溶液的粘度下降, 离子迁移加剧, 在电极表面存在十分有效的扩散 (200 时的扩散速率约为 100 时的 30 倍), 使得电极界面的扩散区更窄, 晶体的生长速率更高, 因此, 随温度升高晶体端面边长和长度增大, 有利于增加涂层质量. 此外, 磷酸钙盐的溶解度随温度的升高而下降, 根据 HA 的溶度积和温度的关系式 $\lg K_s = -8219.41/T - 1.6657 - 0.09825T$ ^[12] 可求出 HA 的溶解度在 16 时达到最大值; 100 时其溶度积 $K_s = 4.615 \times 10^{-61} (\text{mol/L})^9$; 160 时 $K_s = 6.450 \times 10^{-64} (\text{mol/L})^9$; 200 时 $K_s = 3.173 \times 10^{-66} (\text{mol/L})^9$. 因此, 温度升高, HA 的过饱和度 $S = [(\alpha_{\text{Ca}^{2+}}^5 \alpha_{\text{PO}_4^{3-}}^3 \alpha_{\text{OH}^-}) / K_s]^{1/9}$ ^[13] 增大, 也有利于增加涂层质量.

从扩散和过饱和度两方面考虑, 升高温度都有利于增大涂层质量, 但温度升高, 瓶内压强增大, 氢气在水中的溶解度增大, $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时氢气在水中的吸收率为 0.016; $25.325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时为 0.461^[14], 200 时瓶内压强约为 $16.208 \times 10^5 \text{ Pa}$. 根据亨利定律, 气体在液体中的溶解度与该气体的平衡分压成正比. 温度升高, 氢气压强增大, 将抑制由于析氢反应而引起的电极表面 OH^- 浓度的升高, 从而不利于涂层质量的增加. 因此, 温度和压强的共同作用使得涂层质量随温度的升高先增后减, 在 160 达到最大值.

2.3 涂层的组分和结构

图5是在不同温度下涂层的 XRD 图, 由于没有其它物相的衍射峰, 因此选择 HA 衍射峰主要集中在 $2\theta = 22^\circ \sim 36^\circ$ 进行比较. 无择优取向的标准 HA 样品的 (002) 和 (300) 或 (112) 晶面的强度比值 $I_{(002)}/I_{(300)} = I_{(002)}/I_{(112)} = 0.67$ (JCPDS No. 09-0432). 从图5可看出, 当温度为 $60 \sim 120$ 时, 未出现 (300) 晶面的峰, 晶体主要沿 (002) 晶面和 c 轴方向择优生长, 并且随着温度的升高, $I_{(002)}/I_{(112)}$ 逐渐减小且呈长针状 [图 2(A)]; 在 140 时出现突变, 其 $I_{(002)}/I_{(300)}$ 比值最接近标准值, 晶体端面呈六边形; 当温度为 $140 \sim 200$ 时, $I_{(002)}/I_{(300)}$ 随温度升高先增大随后又降低, 但从电镜图 [图 2(B) 和 (C)] 来看, 晶体无序排列生长, 与基体表面形成不同的夹角.

图6是涂层的 FTIR 图, $472(\nu)$, $565(\nu)$, $603(\nu)$, $958(\nu)$, $1035(\nu)$ 和 $1095(\nu) \text{ cm}^{-1}$ 为 PO_4^{3-} 振动吸收峰, 3570 和 630 cm^{-1} 为 OH^- 伸缩振动和弯曲振动吸收峰, 865 和 1213 cm^{-1} 为 HPO_4^{2-} 的吸收峰. 结合 XRD (图5) 未见其它物相的分析结果, HPO_4^{2-} 吸收峰的出现说明涂层组分为缺钙磷灰石

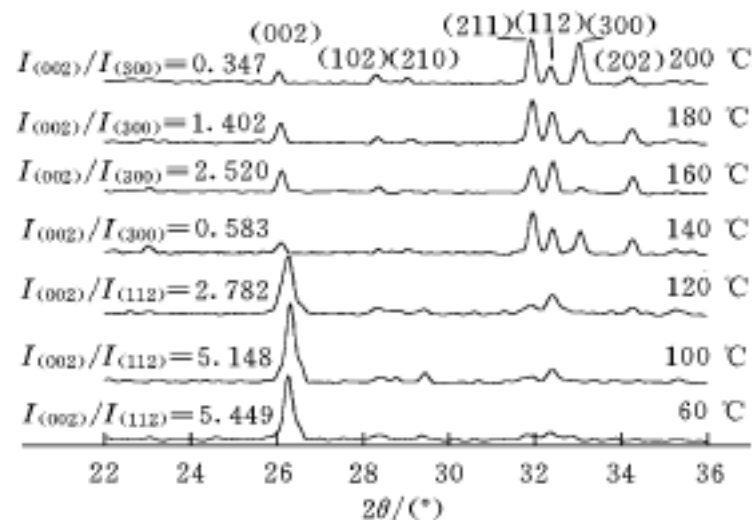


Fig.5 XRD patterns of the coatings on the electrode at different temperatures

$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ [15], $0 \leq x \leq 1$, 当 $x=0$ 时为 HA, 当 $x=1$ 时为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP). 缺钙磷灰石的结构与 HA 相同, 因此, 在 XRD 图(图 5)中体现不出它们的差异. 由于 HA 中无 HPO_4^{2-} 基团, OH⁻ 峰又比缺钙磷灰石强. 因此, 随着温度升高, OH⁻ 的吸收峰逐渐增强, HPO_4^{2-} 的吸收峰呈减小趋势, 说明涂层组分接近计量比的 HA 时, HA 的含量逐渐提高.

为了证实涂层是缺钙磷灰石, 将涂层在 800℃ 下进行相变热处理 6 h, 然后进行 XRD 分析, 这是因为缺钙磷灰石经热处理后分解为 HA 和 β-TCP 的混合物 [15], 结果表明, 在 $2\theta = 27.78^\circ$; 31.22° 处出现 β-TCP (JCPDS No. 70-2065) 衍射峰, 且随电解液温度的升高, β-TCP 的衍射峰强度逐渐降低, 说明其含量逐渐减少, 涂层组分越接近计量比的 HA.

从晶胞角度考虑, 缺钙磷灰石可以用 $n\text{HA} + m\beta\text{-TCP}$ ($n, m \leq 1$) 表示. 通过 EDAX 分析, 测定涂层在不同温度下的 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$, 并根据 β-TCP [$n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.5$] 和 HA [$n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.667$] 可推算 n, m 值和缺钙磷灰石的分子式. 为了验证 n 和 m 的准确性, 用纯的 β-TCP 和 HA 配制不同比例的样品进行 XRD 定量分析, 以此为标准, 求算经热处理后涂层中 β-TCP 和 HA 含量(表 1). XRD 测出的 HA 含量和推测值非常接近, 这进一步证明涂层为缺钙磷灰石, 随着温度升高, $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 增大, HA 含量增高, 同时可以看出 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 的微小变化对涂层的组分影响很大.

Table 1 Molar ratio of Ca to P and molecular formula of calcium deficient hydroxyapatite as a function of electrolyte temperature

t/	$n(\text{Ca})/n(\text{P})$	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$	$n\text{HA} + m\beta\text{-TCP}$	$x(\text{HA})(\%)$
120	1.56	$\text{Ca}_{9.36}(\text{HPO}_4)_{0.64}(\text{PO}_4)_{5.36}(\text{OH})_{1.36}$	$n = 0.36, m = 0.64$	35.2
140	1.60	$\text{Ca}_{9.60}(\text{HPO}_4)_{0.40}(\text{PO}_4)_{5.60}(\text{OH})_{1.60}$	$n = 0.60, m = 0.40$	58.9
160	1.63	$\text{Ca}_{9.78}(\text{HPO}_4)_{0.22}(\text{PO}_4)_{5.78}(\text{OH})_{1.78}$	$n = 0.78, m = 0.22$	77.2
180	1.65	$\text{Ca}_{9.90}(\text{HPO}_4)_{0.10}(\text{PO}_4)_{5.90}(\text{OH})_{1.90}$	$n = 0.90, m = 0.10$	88.7
200	1.66	$\text{Ca}_{9.96}(\text{HPO}_4)_{0.04}(\text{PO}_4)_{5.96}(\text{OH})_{1.96}$	$n = 0.96, m = 0.04$	95.1

2.4 涂层结合强度

由于 HA 具有生物活性, 植入体内后骨组织和 HA 涂层直接形成化学键, 而涂层和基体界面在体内受到动态剪切应力的冲击, 易造成涂层和基体脱落, 因此, 测试涂层和基体的结合强度是涂层材料能否临床应用的一个很重要指标. 定量测试采用最常用的粘结拉伸法, 为避免测试中粘结剂的渗透, 要求涂层较为致密, 厚度大于 50 μm. 由于 180 和 200℃ 下涂层疏松不致密, 质量减少, 为准确测其结合强度, 在其它条件相同情况下, 延长沉积时间至 4 h 即可得到较为致密的涂层. 粘结拉伸后, 用光学显微镜观察涂层表面是否有粘结剂渗透, 去掉有粘接剂渗透的数值, 取 5 组数据的平均值(表 2). 涂层结合强度随温度升高先增后减, 在 160℃ 时达到最大, 与前面涂层质量分析结果一致. 拉伸后显微镜观察基体表面仅有少量涂层粘附, 说明断裂主要发生在涂层和基体的界面处. 涂层经 800℃ 烧结 6 h 后, 虽然涂层发生相变分解为 HA 和 β-TCP, 但涂层和基体的结合强度有所增强. 这可能与烧结使涂层致密化或加强了涂层与基体之间的连接有关. 有些报道认为烧结能使 HA 与基体形成 Ti-P 或 CaTiO₃, 使界面结合状态得到改善 [16], 但 XRD 分析并未检测到 CaTiO₃ 等物相的存在.

Table 2 The bonding strength of the coatings as a function of the electrolyte temperature

t/	100	120	140	160	180	200
Before sintering, σ/M Pa	8.2	10.5	12.3	14.6	12.2	10.4
Sintering after 800℃, σ/M Pa	9.1	12.2	13.6	16.7	13.4	12.0

参 考 文 献

[1] YU Yao-Ting(俞耀庭), ZHANG Xing-Dong(张兴栋). Biom edical M aterials(生物医用材料)[M], T ianjin: T ianjin U niversity

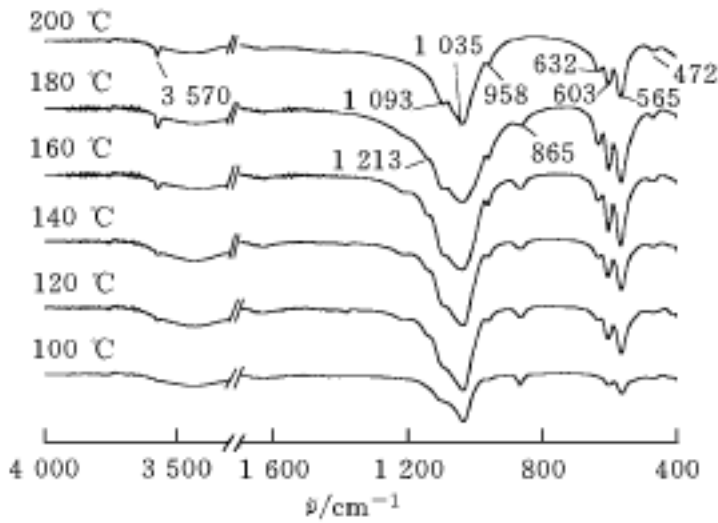


Fig. 6 FTIR spectra of the coatings at different temperatures

- [2] M acD onald D . E . , Betts F . , Stranick M . . J. B iomed. M ater. Res. [J] , 2001 , 54: 480—490
- [3] Pamel a H . , Florence B . , Clem ens A . V . B . et al. . J. A m . Ceram . Soc. [J] , 2002 , 85: 517—522
- [4] Shirkhanzadeh M . . J. M ater. Sci. M ater. M ed. [J] , 1998 , 9: 67—72
- [5] ZH A N G Jiàn-M in(张建民), L IN Chang-Jian(林昌健), FENG Zu-De(冯祖德) et al. . Chem . J. Chinese U niversities(高等学校化学学报) [J] , 1997 , 18(6): 961—962
- [6] Shirkhanzadeh M . . J. M ater. Sci. M ater. M ed. [J] , 1995 , 6: 90—93
- [7] R im an R . E . , Suchanekb W . L . , Lencka M . M . . Ann. Chim . Sci. M at. [J] , 2002 , 27: 15—36
- [8] G A O Dao-Jiāng(高道江), X IA O D ing-Q uan(肖定全), ZH A N G W en(张 文) et al. . Functional M aterials(功能材料) [J] , 2002 , 33: 240—242
- [9] K ajiyohsi K . . J. M ater. Res. [J] , 1996 , 11: 193—194
- [10] H U Ren(胡 仁), H U H ao-B ing(胡皓冰), L IN Chang-Jian(林昌健). Chem . J. Chinese U niversities(高等学校化学学报) [J] , 2002 , 23(11): 2 142—2 146
- [11] Ban S . , M aruno S . . J. B iomed. M ater. Sci. [J] , 1998 , 42: 387—395
- [12] E lliot J. C . . Structure and Chem istry of A patites and O ther Calcium O rthophosphates [M] , A m sterdam : E lsevier Science Publishers, 1994: 157
- [13] W u W . J . , N ancollas G . H . . J. C ollid. Interface Sci. [J] , 1998 , 199: 206—211
- [14] H odgman C. D . , W east R. C . , Selby S. M . . Handbook of Chem istry and Physics[M] , C leveland, O h io: Chem ical Rubber Publishing, 1958: 3 213
- [15] T as A . C . , Korkusuz F . , T im ucin M . et al. . J. M ater. Sci. M ater. M ed. [J] , 1997 , 8: 91—96
- [16] Ji H . , D onton C. B . , M arquis P. M . . J. M ater. M ed. [J] , 1992 , 3: 283—287

Studies on Hydrothermal Electrodeposition of Hydroxyapatite Coatings

L IU Rong-Fang^{*} , X IA O X iu-Feng , L IN Lan-Yun , CHEN Gu-Yong

(College of Chemistry and Material Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract Hydroxyapatite coatings were formed on titanium electrode by using the hydrothermal electrodeposition method in an autoclave. The electrolyte contained 0.010 5 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.006 3 mol/L $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and 0.1 mol/L NaNO_3 . The electrolyte temperature was controlled at 60—200 and pH value was adjusted at 4.6. After loading of a constant current at $0.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ for 2 h, the deposits were characterized by XRD, FTIR, environment scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. The experiment results show that the deposit crystals are rods in shape, the edge face of rod is a defined flat hexagon and the width and length of the crystal rods increases continuously with increasing the electrolyte temperature. The component of coatings is calcium-deficient hydroxyapatite $[\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}]$, $0 \leq x \leq 1$, which decomposed into the mixture of hydroxyapatite and β -calcium phosphate after sintering at 800 . The $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ ratio of the coatings increased and was close at 1.67 with the electrolyte temperature increasing. These results suggest that the component of coating is continuously close to stoichiometric hydroxyapatite with the electrolyte temperature increasing. Furthermore, mass gain of the coatings and bonding strength of coatings increase with electrolyte temperature increasing up to 160 . The bonding strength of coatings after sintering at 800 for 6 h attained 16.7 M Pa when the electrolyte temperature was controlled at 160 .

Keywords Hydroxyapatite; Hydrothermal electrodeposition; Coating; Bonding strength

(Ed.: S, X)