工艺研究

电泳沉积法制备羟基磷灰石涂层

张国光，吴宗南，李琴，刘长虹，刘婷
（南昌航空大学材料科学与工程学院，江西 南昌 330063）

［摘　要］ 羟基磷灰石是一种最有发展前途的生物材料之一。采用电泳沉积方法分别在 Ti6Al4V 基体和电泳沉积的 HA/TiO_2 复合涂层上制备了 HA 生物陶瓷涂层。将 HA 粉体分散到正丁醇溶液中，通过测量 zeta 电位确定了悬浮体系中三乙醇胺和 HA 的含量。研究发现：HA 沉积量随沉积温度和沉积电压的增加而增加，随沉积时间延长呈线性增长。对沉积量与电泳沉积工艺参数的关系进行了理论探讨。SEM 结果表明，采用二次电泳沉积在 HA/TiO_2 涂层表面制备的 HA 涂层更加致密、平整。

［关键词］ 羟基磷灰石；生物材料；电泳沉积；ζ 电位
［中图分类号］TQ151.7；TG174.453　　［文献标识码］A　　［文章编号］1001－3660(2008)06－0061－02

Fabrication of HA Coating by Electrophoretic Deposition

ZHANG Guo-guang, WU Zong-nan, LI Qin, LIU Chang-hong, LIU Ting
(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

[**Abstract**] Hydroxyapatite is one of the most hopeful biomedical materials. Hydroxyapatite (HA) coatings on the Ti6Al4V and HA/TiO_2 composite substrates were obtained by electrophoretic deposition process. Zeta potential was used to determine the content of triethanolamine and HA particles in the stable butyl alcohol suspension. HA deposit yields increased with deposition temperature and deposition voltage and showed a linear relationship with depositon time. The relationships between the deposit yield and the parameters of electrophoretic deposition process were disscussed theoretically. SEM results indicate that the HA coatings on HA/TiO_2 composite substrates prepared by two step electrophoretic deposition processes are even dense and uniform.

[**Key words**] Hydroxyapatite; Biomaterial; Electrophoretic deposition; ζ potential

0 引　言

羟基磷灰石（hydroxyapatite，简称 HA）生物陶瓷和钛以及钛合金在医学上通常作为骨替换材料使用，将 HA 涂覆于钛合金表面而应用到人体中，一方面具有基体材料的优良力学性能，同时又具有涂层材料的优异生物相容性，因而成为广泛应用的植骨代用品[1-5]。在制备 HA 涂层方法中如需高温处理，由于纯钛或钛合金基体与 HA 热膨胀系数相差较大，使得 HA 涂层与基体的结合力不佳。为此，人们主要从金属基体前处理[6-7]和制备 HA/TiO_2 或 HA/Ti 复合涂层[8-12]方面入手来提高 HA 与金属基体的结合力。

为改善 HA 涂层表面形貌以及与基体的结合性能，本文分别以 Ti6A14V 和电泳沉积了 HA/TiO_2 涂层的 Ti6Al4V 为阴极，采用电泳沉积方法在 2 种阴极上沉积 HA 涂层，探讨了沉积工艺对 HA 沉积量的影响，对一次电泳沉积和二次电泳沉积制备的 HA 涂层形貌进行比较。

［收稿日期］2008－08－05
［基金项目］国家自然科学基金（50672100）；江西省教育厅科技项目（［2006］155，［2006］313）
［作者简介］张国光（1973－），男，河北深县人，副教授，博士，研究方向为功能陶瓷。

1 试　验

1.1 HA 粉体的制备

先按照 Ca 与 P 的物质的量比为 1.67 称取一定量的 $Ca(OH)_2$ 配制成悬浊液，再称取适量的 H_3PO_4 配制成 H_3PO_4 溶液。为维持 pH 值处于碱性范围内，将 H_3PO_4 溶液缓慢滴入 60℃的 $Ca(OH)_2$ 悬浊液中，并不断搅拌，待 H_3PO_4 溶液滴加完成且 pH 值恒定后，停止搅拌，于室温下陈化 24h。经离心机过滤后，将产物倒入瓷坩锅中，在 100℃下烘干。干凝胶在1 000℃煅烧 1h 后冷却至室温。将通过上述过程制得的粉体研磨后，采用 BT-9300H 激光粒度测试仪对粉体的尺寸分布进行分析，通过控制研磨时间保证粉体的 $D_{50}=0.5\mu m$。采用 Bruke D8 X 射线衍射仪对粉体的结构进行分析，表明粉体为纯羟基磷灰石。

1.2 HA 悬浮液的表征

将 HA 粉体分散到一定量的正丁醇溶液中，采用 Zeta probe (Colloidal Dynamics, USA) 测量悬浮液中 HA 粉体和三乙醇胺含量对 ζ 电位和电导率的影响，根据 ζ 电位确定最佳的悬浮液体系组成。

1.3 HA 涂层的制备

分别以预处理后的 Ti6A14V 和涂覆有 HA/TiO_2 涂层的 Ti6A14V(电泳沉积 HA/TiO_2 涂层的时间为 2min)作为阴极[12],以不锈钢作为阳极,电极间距保持 3cm,使用 JY600C 电泳仪进行电泳沉积。沉积后的样品在 800℃下烧结 1h 后冷却到室温。采用 Quanta-200 环境扫描电镜对沉积的 HA 涂层形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 悬浮液中 HA 粉体用量的确定

取 250mL 的正丁醇溶液,逐渐加入 HA 粉体,充分搅拌后,测量不同含量的 HA 粉体与 ζ 电位的关系。由图 1 可见,随着 HA 粉体添加量的增加,体系的 ζ 电位上升。在 HA 粉体添加量为 2.0g 时,悬浮液的 ζ 电位为正的最大值,表明体系中悬浮粒子带正电,继续增加悬浮液中粉体含量,ζ 电位下降。

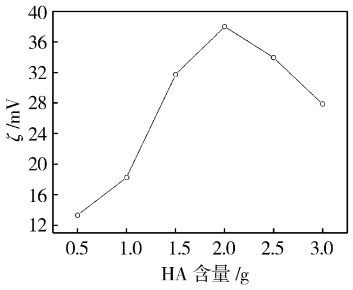


图 1 ζ 电位和 HA 固含量的关系

Figure 1 ζ potential vs HA/TiO_2 content

2.2 三乙醇胺含量的确定

在 250mL 正丁醇溶剂中加入 2.0g 的 HA 粉体,搅拌后逐量加入三乙醇胺,三乙醇胺含量变化与 ζ 电位的关系见图 2。与图 1 相比,三乙醇胺的加入提高了体系的 ζ 电位。HA 粒子在三乙醇胺和正丁醇中的带电机理是一致的,都是吸附醇羟基而带上正电荷。当加入的三乙醇胺为 1.5mL 时,体系的 ζ 电位达到最大,为 56.81mV,继续增加三乙醇胺的含量,ζ 电位降低。加入三乙醇胺前后体系的电导率基本不变,电导率数值保持在 6μS/cm 左右。

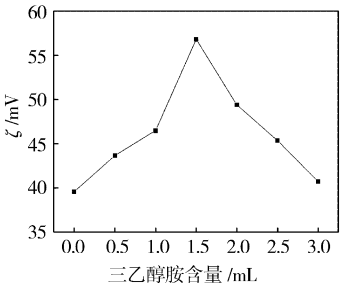


图 2 三乙醇胺含量与 ζ 电位的关系

Figure 2 Triethanolamine content vs ζ potential of suspension

2.3 沉积温度与 HA 沉积量的关系

采用恒电压电泳沉积方法,以 Ti6A14V 试样作为阴极,以不锈钢板作为阳极,浸入到 250mL 正丁醇 + 1.5mL 三乙醇胺 + 2.0g HA 悬浮液体系中,沉积电压为 300V,沉积时间为 2min。HA 沉积量与沉积温度的关系见图 3。由图 3 可见,沉积量随温度升高而增加。单位面积上的沉积量 w 与沉积粒子浓度 C、沉积时间 t 的关系满足:

$$\frac{dw}{dt} = C\mu E \tag{1}$$

式中,μ 为粒子淌度,它随悬浮液体系的 ζ 电位增加而增加,随悬浮液体系黏度的增加而降低;E 为电场强度。温度对粒子淌度产生影响,从而使得 HA 的沉积量随温度升高而增加。

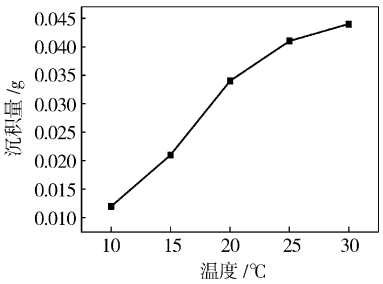


图 3 沉积量与沉积温度的关系

Figure 3 HA yields vs deposition temperature

2.4 沉积电压与 HA 沉积量的关系

图 4 为以 Ti6Al4V 试样作为阴极,在不同电压条件下,HA 沉积量与沉积时间的关系。由图 4 可见,随着沉积电压的升高,沉积量增加,恒定沉积电压条件下,在试验的时间范围内沉积量与沉积时间成线性关系。由式(1)可得:

$$\frac{dw}{dt} = C\mu\frac{V}{L} = C\mu\frac{V - V_d}{L} = C\mu E\frac{R_s}{R_s + R_d} \tag{2}$$

式中,V_d 为沉积层上的电压,L 为电极间距离,R_s 为悬浮液电阻,R_d 为沉积层电阻。令 $k = R_d / R_s$,如粒子浓度变化可以忽略,沉积过程中 k 值保持不变,那么由式(2)可得到沉积量与沉积时间的线性关系:

$$w = C\mu E\frac{1}{1 + k}t \tag{3}$$

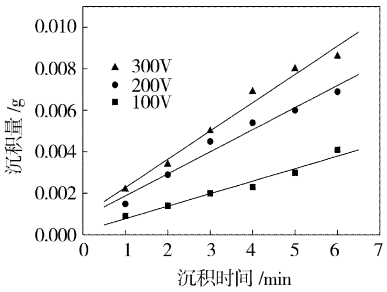


图 4 不同电压下 HA 沉积量与沉积时间的关系

Figure 4 HA yields vs deposition time at three depositon voltages

2.5 HA 涂层的 SEM 分析

恒定电压为 300V,沉积时间为 2min,在 Ti6A14V 上制备的 HA/TiO_2 涂层样品经 450℃烧结 1h 后的表面形貌见图 5a。图 5b 为相同沉积电压下沉积时间为 4min,在 Ti6A14V 上制备的 HA 涂层样品经 800℃烧结 1h 后的表面形貌。在 Ti6A14V 上制备的 HA/TiO_2 涂层上再次通过电泳沉积制备 HA 涂层,沉积电压为 300V,沉积时间分别为 2min 和 4min,沉积的 HA 涂层样品经 800℃烧结 1h 后的表面形貌分别见图 5c 和图 5d。由图可见,在Ti6A14V上电泳沉积2min的HA/TiO_2涂层表面粗糙,有

(下转第 93 页)

力有所改善,而且对体系脱脂效率有着很大的影响。配方 1# 中 PVP 与 CR_6 复配使脱脂率高达 99.82%,效果最佳。

2.3.3　溶解性及漂洗性

在确定的脱脂剂配方和工艺条件下,按 JB/T4323.1-1999 标准对脱脂剂的溶解性及漂洗性进行测试及评定,结果见表 3。

表 3　脱脂剂的溶解性及漂洗性

Table 3 Dissolvability and rinse performance of degreaser

项目	指标	结论
溶解性	水不溶物含量	水不溶物含量为 0.45%,其值≤1.0%,溶解性良好
漂洗性	试片表面有无清洗剂残留物	试片表面无清洗剂残留物,漂洗性能良好

3　结　论

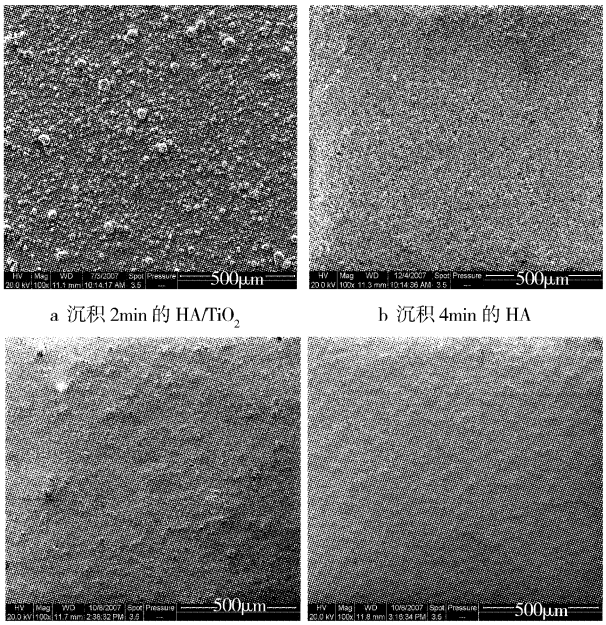
聚乙烯吡咯烷酮 PVP 与非离子表面活性剂复配时表现出较低的表面张力,能提高清洗剂溶液的界面活性,与未加 PVP 的脱脂配方相比,脱脂率大大提高,具有很好的清洗效果。所得最佳无磷脱脂剂的配方为:乙二胺四乙酸四钠 3g/L、九水偏硅酸钠 9g/L、碳酸钠 6g/L、氢氧化钠 9g/L、封端基改性聚醚 CR_6 1g/L、端羟基封头聚醚 LW20 1g/L、PVP 1g/L、纯水余量。该配方不含磷,在温度为 50℃时脱脂率高达 99.82%。

[参 考 文 献]

[1] 李国祥,蔡颖,王正德,等. 金属材料除油防锈化学清洗剂的研制[J]. 内蒙古石油化工,2003,29(3):30-31
[2] 沈继洲,李新立,曹阳. 环保无磷水基锌件脱脂剂研究[J]. 材料保护,2004,37(3):3-6
[3] 陈洁. 高效水基金属清洗剂的研制[J]. 腐蚀与防护,2001,22(12):546-547
[4] 姜力强,郑精武,陈建明,等. 常温下低碱低泡除油剂的研制[J]. 新技术新工艺,2004,196(4):50-51
[5] 刘长富. 硅酸钠在金属脱脂剂中的作用[J]. 清洗技术,2004,2(8):38-41
[6] 王金阁,周树生,杨繁明,等. 含硅脱脂剂在电解清洗带钢中的应用研究[J]. 轧钢,2004,21(2):10-12
[7] 毛宗雄. 金属清洗替代技术(三)[J]. 清洗技术,2004,2(4):61-72

(上接第 62 页)

凸出的颗粒,在 Ti6A14V 上电泳沉积 4min 获得的 HA 表面疏松多孔;在电泳沉积获得的 HA/TiO_2 涂层表面再次电泳沉积 HA,与图 5a 相比,二次沉积 2min 的涂层表面(图 5c)无明显的凸出颗粒,表面平整性得到改善,二次沉积 4min 的涂层表面(图 5d)致密、平整。



a 沉积 2min 的 HA/TiO_2　b 沉积 4min 的 HA

c 二次沉积 2min　d 二次沉积 4min

图 5　不同电泳沉积条件下制备的薄膜的 SEM 图

Figure 5 SEM images of films prepared at various EPD process

3　结　论

通过 ζ 电位的测量,确定了稳定的 HA 悬浮体系组成为 250mL 正丁醇 + 1.5mL 三乙醇胺 + 2.0g HA。HA 沉积量随沉积温度和沉积电压的升高而升高,在实验的沉积时间范围内 HA 沉积量与沉积时间有线性关系。与 Ti6A14V 基体上一次电泳沉积的 HA 和 HA/TiO_2 涂层形貌相比,二次电泳沉积所得到的 HA 薄膜表面更加致密、平整。

[参 考 文 献]

[1] Currey J. Biomaterials: sacrificial bonds heal bone[J]. Nature, 2001, 414: 699-708
[2] 柯华, 宁聪琴, 贾德昌, 等. 羟基磷灰石及钛作为骨替代材料的研究进展[J]. 有色金属, 2001, 53(4): 8-14
[3] 黄紫洋,刘榕芳,肖秀峰. 电泳沉积羟基磷灰石生物陶瓷涂层的研究进展[J]. 硅酸盐学报,2003,31(6):68-74
[4] 吴振军,何莉萍,陈宗璋. 电化学方法制备 HAp/金属生物复合材料研究进展[J]. 表面技术,2003,32(3):1-4
[5] 吴刚,王迎军,陈晓峰,等. 多层软骨组织工程支架的制备[J]. 中国生物医学工程学,2007,26(4):612-617
[6] Kim Haewon, Koh Younghag, Li Longhao, et al. Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method [J]. Biomaterials, 2004, 25(13): 2 533-2 538
[7] Xiao X F, Liu R F, Zheng Y Z. Characterization of hydroxyapatite/titania composite coatings codeposited by a hydrothermal-electrochemical method on titanium [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(14/15): 4 406-4 413
[8] 原辉,姚再起,杨芬,等. 钛表面预处理对溶胶-凝胶法制备羟基磷灰石涂层的影响[J]. 中国表面工程, 2007,20(5):27-31
[9] 史兴岭,王庆良,葛世荣. 钛合金表面微弧氧化/水热处理复合陶瓷层的性能研究[J]. 表面技术, 2007, 36(6): 15-17,21
[10] 徐益,秦传江,赵柏森,等. 钛基羟基磷灰石涂层的界面结构及梯度设计[J]. 表面技术, 2005,34(1): 58-61
[11] 刘榕芳,肖秀峰,林岚云,等. 电沉积 HA/ TiO_2 复合涂层的结合强度和热稳定性研究[J]. 无机化学学报,2004,20(2):225-230
[12] 张国光,刘婷,李琴,等. 电泳沉积法制备 HA/ TiO_2 复合涂层[J]. 表面技术,2008,37(2):18-20