

脉冲电化学沉积制备 n-HA/ZrO₂ 复合涂层

王英波¹, 鲁 雄¹, 赵 婧¹, 冯 波¹, 汪建新¹, 屈树新¹, 翁 杰¹, 陈建敏²

(1. 西南交通大学 材料先进技术教育部重点实验室, 四川 成都 610031)

(2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 用脉冲电化学沉积法在生物医用钛金属表面成功制备了纳米 HA/ZrO₂ 复合涂层, 涂层中的成分均以离子形式沉积到基材上, 得到 ZrO₂ 均匀分布的 HA/ZrO₂ 复合涂层。脉冲电位为 -3.5 V 时有利于离子的沉积结晶, 有利于复合涂层的沉积。复合涂层的成分、结构、形貌及生物活性等的研究表明: 复合涂层烧结前成分为 HA、OCP 及碱式磷酸锆, 高温烧结后得到均匀致密 HA/ZrO₂ 复合涂层。检测表明 HA/ZrO₂ 复合涂层能够诱导磷灰石生成, 具有较好的生物活性。

关键词: 羟基磷灰石; 氧化锆; 复合涂层; 脉冲电沉积

中图法分类号: R318.08

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)06-1071-05

羟基磷灰石 (Hydroxyapatite, HA) 是人体和动物骨骼的主要无机成分, 具有优异的生物相容性和生物活性, 是一种重要的生物陶瓷材料。但 HA 陶瓷脆性大、强度低, 限制了在人体荷重部位的使用, 将 HA 涂覆在机械性能优良的生物金属材料 (如钛或钛合金) 上, 即可综合两种材料的优点, 因此, 金属基 HA 涂层材料近十年来成为生物材料的研究热点之一^[1]。该材料制备的方法有十多种, 具代表性的有等离子喷涂法^[2-4], 电沉积法^[5]等, 但 HA 涂层材料还存在一些缺点, 主要是金属基和涂层界面结合强度不高, 植入体内一段时间后会发生涂层脱落现象。用机械强度优良且具生物相容性良好的陶瓷或金属与 HA 复合制备 HA 复合涂层, 是改善结合强度的一种有效方法。氧化锆 (ZrO₂) 具有良好的耐磨性、抗生理腐蚀性和好的生物相容性, 其强度高、断裂韧性指标也高于其它所有的生物陶瓷材料, 因而, ZrO₂ 是与 HA 复合得良好的材料^[6-10]。

近年来, 电沉积技术在医用金属表面制备生物陶瓷涂层复合材料的方法引起了人们的高度重视, 主要是由于该项技术具有独特的优点^[11,12]: 1) 电沉积是在低温外电场作用下, 水在阴极表面电化学还原, 使阴极区附近的 pH 值增大, 进而使得羟基磷灰石 (HA) 的过饱和度增加, 从而在基体上沉积形成涂层, 因此可以避免高温喷涂引起的羟基磷灰石失去羟基、产生

相变和脆裂, 且涂层内不存在残余热应力问题, 有利于增强基底与涂层间的结合力; 2) 电沉积技术为非线性工艺, 可在形状复杂和表面多孔的基底上制备均匀的涂层, 这是喷涂方法所不能及的。但是水在阴极表面还原时, 将副产大量氢气, 严重阻碍磷酸钙在阴极表面成核和生长, 造成膜层疏松多孔, 结合强度差。赵中伟等^[7,11]曾采用双氧水修饰电解质体系, 利用双氧水被还原的强烈倾向使其优先于水参加阴极反应。由于双氧水的还原产物只是所需要的 OH⁻, 避免了氢气析出时的有害影响。但是, 阴极电化学沉积过程中往往仍会因溶液本体中的离子向电极表面扩散速度太慢而造成浓差极化, 使产物膜以枝晶形式生长, 造成膜层疏松。当金属阴极沉积时, 人们利用脉冲电沉积较好地解决了浓差极化的问题^[13,14]。

目前 HA/ZrO₂ 复合涂层中 ZrO₂ 的加入均以颗粒的形式加入到电解液中, 这严重影响了氧化锆和 HA 的均匀复合, 同时影响了涂层的物化性能。本实验的特点是在采用脉冲电沉积的同时, 氧化锆以离子的形式存在于电解液中, 即离子沉积。并对复合涂层的表面形貌、组成结构、热稳定性及生物活性进行了研究。

1 实 验

所用试剂有 Ca(NO₃)₂·4H₂O (分析纯)、(NH₄)₂HPO₄ (分析纯)、硝酸锆。分析仪器有扫描电子显微镜 (带

收稿日期: 2008-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(30700172); 高等学校博士学科点专项科研(新教师)基金(20070613019); 国家科技支撑计划(2006BAI16B01)

作者简介: 王英波, 女, 1981 年生, 博士生, 西南交通大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610031, 电话: 028-87634023, E-mail: luxiong_2004@163.com

EDAX 能谱)、X 射线粉末衍射仪(PW3040/60, Cu K α , 40 KV, 40 mA, 扫描速度 2°/min, 扫描范围 10°~55°)、CHI660 型电化学工作站。

选用医用级钛合金作为基体,其尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm。为了提高复合涂层与钛基体的结合力,钛表面的预处理是关键工艺,否则因钛表面氧化膜的影响,复合涂层容易脱落。因此,要对打磨好的钛板进行除油、刻蚀、活化等预处理。先用丙酮去油超声清洗 3 次,每次 10 min。然后用化学侵蚀法(按体积比 H₂SO₄:HCl:H₂O = 1:1:1 的混合液),于 60 °C 下处理 3~5 h。最后在活化液(5 mol/L 的 NaOH 溶液)中 60 °C 下保持 1 h。以上预处理每一步骤之后均要在室温下用去离子水超声清洗。

涂层的制备在 60 °C 恒温水浴中进行。电解液用分析纯 Ca(NO₃)₂·4H₂O 和(NH₄)₂HPO₄ 按照 Ca:P=1.67 的比例用蒸馏水配制溶液,硝酸锆用无水乙醇溶解,其中 Ca²⁺的浓度为 1.67 mmol/L、PO₄³⁻的浓度为 1.0 mmol/L、锆浓度为 0.0835 mmol/L 的混合溶液。用氨水调节 pH 值为 6.4。以钛合金作为阴极,铂金板作为阳极,饱和甘汞电解作为参比电极,把电解液放在三电极系统的电解槽中控制不同的电位进行脉冲电沉积。脉冲电化学沉积完成后立刻用去离子水冲洗样品,自然晾干后放在真空烧结炉中进行烧结,烧结温度为 1200 °C、升温速率为 3 °C/min、1200 °C 保温 2 h 后随炉冷却至室温。

将制备好的样品放在模拟体液(SBF)中于 37 °C 恒温浸泡,每 24 h 更换溶液。溶液的离子浓度与血液中离子浓度一致(表 1),并均以 Tris-HCl 为缓冲剂,在室温下调节 pH 值为 7.2~7.3。分别在浸泡 7、14 d 时取出样品,用去离子水清洗,并在空气中晾干。检测复合涂层在模拟体液中诱导磷酸钙生成的能力。

2 结果与讨论

2.1 脉冲电位沉积与恒电位沉积的比较

在总的通电时间为 10800 s,导通 100 s,关断 100 s, pH 值为 6.4, 60 °C 恒温加热,脉冲电位条件下涂层的 X 射线衍射图谱如图 1 所示。图 1 中 a 为恒电位沉积试样的 XRD 谱线。可以看出,在恒电位条件下涂层很薄,涂层含量很少,并且基底的峰较强,表明恒电位条件离子的沉积较少,不利于复合涂层的沉积;

图 1 中 b、c 是脉冲电沉积得到的 XRD 谱线。脉冲电位条件得到的产物为 HA、OCP 和碱式硝酸锆(Zr(OH)₂(NO₃)₂·xH₂O),并且沉积的量多和结晶度高,基底的峰较弱,表明脉冲电沉积有利于复合涂层的沉积生长。复合涂层中 HA 的最强衍射峰在 31.7°处,次强峰在 32.9°处,与标准谱(#74-0566)完全吻合。

2.2 脉冲电位对复合涂层的影响

在脉冲电化学沉积过程中,电解液的组成、pH 值、温度、脉冲电位等对复合涂层的性能都有一定的影响。温度主要影响复合电沉积过程的沉积速率,本实验中的复合涂层制备是在 60 °C 恒温的条件下进行。本研究主要考察不同脉冲电位对复合涂层物相的影响。由图 1 可知,在不同脉冲电位下,成分都为 HA、OCP 及 Zr(OH)₂(NO₃)₂·xH₂O。同时发现,脉冲高电位-3.5 V 时(图 2 中 c)涂层结晶度较高,基底衍射峰较弱,复合涂层沉积量较多;低电位-2.3 V 时(见图 1 中 b)涂层的结晶较差,基底的衍射峰较强,复合涂层沉积量较少。由以上分析可知,脉冲高电位有利于离子的沉积结晶生长,有利于复合涂层的沉积。

脉冲电位对涂层的形貌也有很大的影响,见图 2。脉冲电位为-2.3 V 时(图 2a)复合涂层的表面为纳米球状,尺寸不均一,小于 300 nm;脉冲电位为-3.5 V 时(图 2b)复合涂层的形貌变为均一的纳米棒,尺寸约 $\Phi=100$ nm,长约 800 nm。可以看出脉冲电位的大小对复合涂层的形貌有很大的影响。这是因为在电化学沉积过程中,脉冲电位不同,导致物质的电结晶生长取向不同。在脉冲电位相对较低时,可能是物质的各个晶面电结晶生长速率相同,表面颗粒形状逐渐变为纳米球状结构。而在较高脉冲电位时,阴极表面的

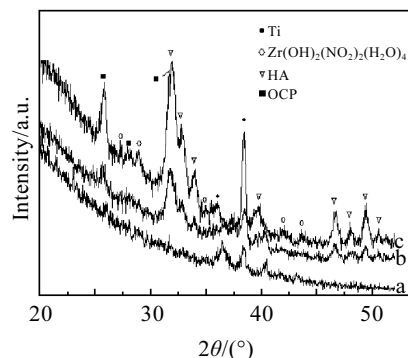


图 1 相同时间不同电位下脉冲电沉积得到的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns obtained by pulsed electrochemical deposition in different potentials at the same depositing time: (a) constant potential of -2.3 V; (b) pulsed potential of -2.3 V, and (c) pulsed potential of -3.5 V

表 1 SBF 的离子浓度

Table 1 Ion concentrations of SBF (mmol/L)

Ion	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5

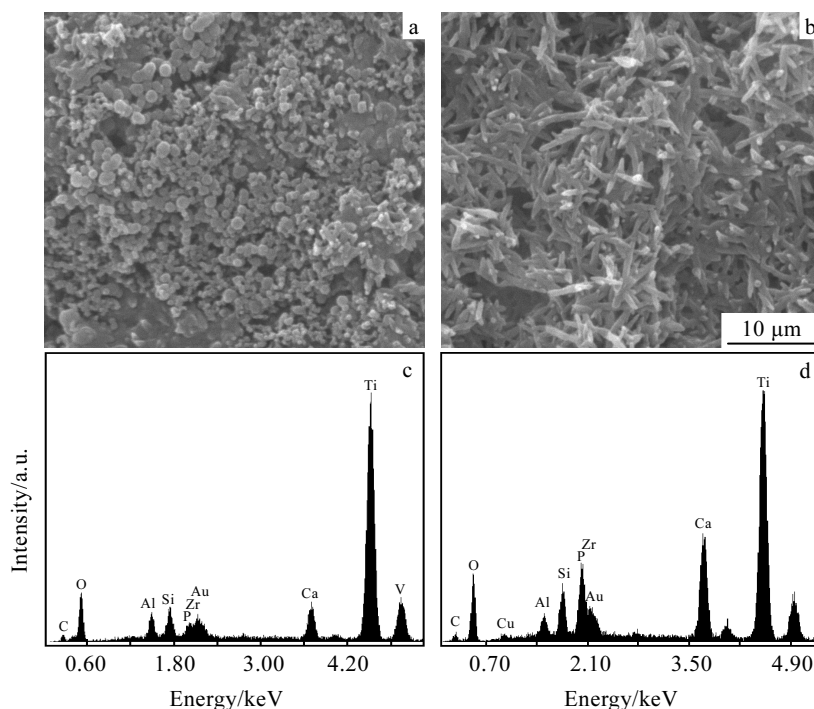


图 2 脉冲电化学沉积 3 h 的 SEM 涂层形貌及 EDS 能谱

Fig.2 SEM images and EDS spectral of the composite coatings by the pulsed electrochemical deposition for 3 h:
(a, c) -2.3 V; (b, d) -3.5 V

微反应区域的活化极化程度加大, 同时在关断电流时阴极周围的反应离子能快速恢复到初始浓度, 降低阴极表面微反应区域的浓差极化, 使得反应离子在反应界面均匀成核, 物质的电结晶生长主要采取向上生长模式, 这样周期的连续重复脉冲电位, 最终得到纳米棒状的均匀致密复合涂层, 从而改善涂层的物化性能, 得到综合性能好的生物医用材料。同样的现象也发生在纯钙磷涂层, 见图 3。在此脉冲电位下纯的钙磷电解液形成的涂层形貌也为纳米棒, 形貌不随时间的延长而变化, 结晶度随时间的延长逐渐提高。在电解液中加入硝酸锆盐前后对比可知, 加入硝酸锆盐后涂层

的形貌没有发生变化, 但涂层致密性提高了。当脉冲电位继续增大时, 由于体系的电流密度过大, 反应速度过快, 反应离子在没有到达涂层表面时就已经沉积出来, 几乎没有涂层, 反应后的溶液中有大量的沉积物。所以脉冲电位不易过大。由 2 种条件下 EDS 能谱 (图 2c、2d) 分析可知 HA/ZrO₂ 复合涂层中均含有 Ca、P、Zr、O 4 种元素。

2.3 热处理对复合涂层的影响

在热处理过程中, 微粒之间由于表面熔化而相互连接, 使陶瓷本身致密化以及与钛基体相互扩散, 获得具有一定结合强度的涂层。为了得到满意的结合强度, 需要较高的热处理温度, 但这会导致 HA 的相变和分解。纯 HA 一般在 1250~1450 °C 温度范围内发生分解。因此, 为了防止 HA 的分解, 热处理温度不应超过 1200 °C。图 4 为 1200 °C 真空烧结 HA/ZrO₂ 复合涂层的表面形貌 (热处理前的形貌见图 2)。可以看出, 在电位 -2.3 V 时的 1200 °C 热处理后 (图 4a), 球状的纳米晶粒长大, 致密度提高, 晶粒之间出现粘联现象, 气孔减少, 晶粒发育较好; 在电位增加到 -3.5 V 时的 1200 °C 热处理后 (4b), 涂层纳米棒长大, 晶粒之间粘接紧密, 晶粒发育完整, 涂层的致密性进一步提高。

烧结前后复合涂层的 XRD 图谱见图 5。烧结前得到的物质为 HA、OCP 和 $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (图 5

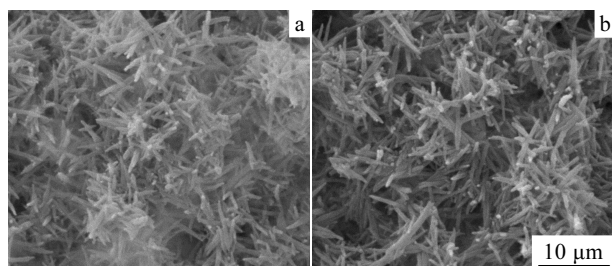


图 3 脉冲沉积时间不同纯钙磷盐的形貌

Fig.3 Morphologies of pure calcium phosphate with different time by pulsed electrochemical deposition: (a) 80 min and (b) 180 min

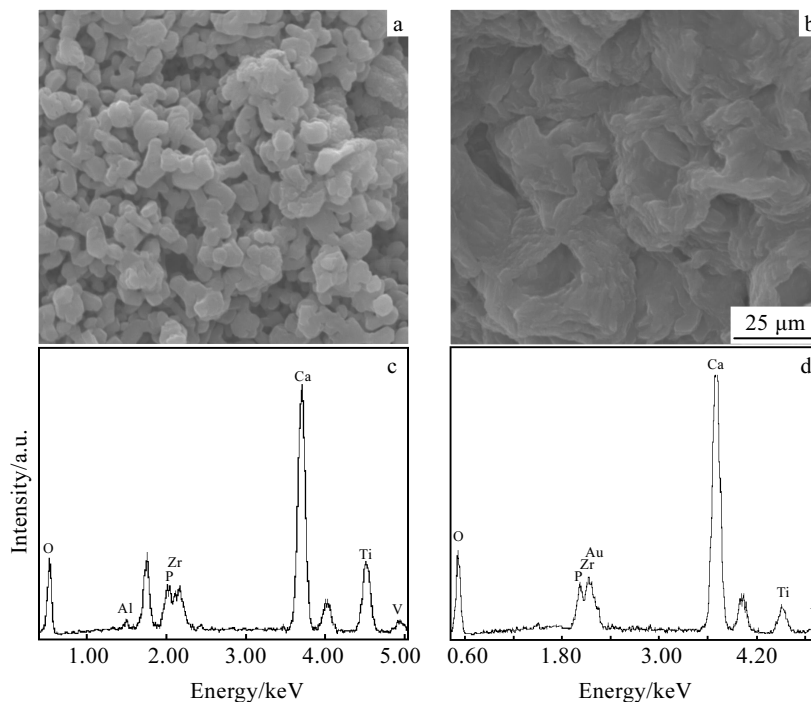


图 4 1200 °C 热处理后复合涂层的形貌和 EDS 能谱

Fig.4 Morphologies of composite coatings after heat treatments: (a, c) -2.3 V; (b, d) -3.5 V

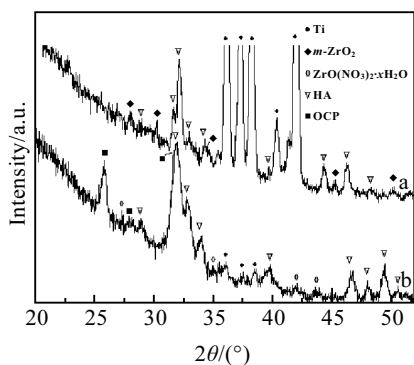


图 5 热处理后复合涂层的 XRD 图谱

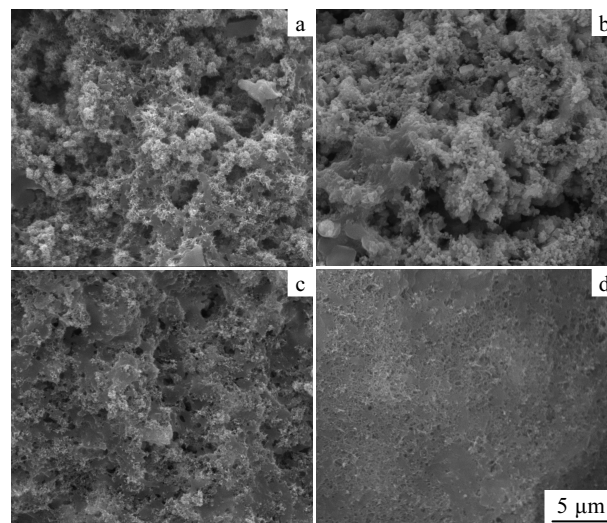
Fig.5 XRD patterns of composite coatings by pulsed electrochemical deposition in the potential of -3.5 V after heat treatment (a) and untreated (b)

中 b)。烧结后得到的是 HA 和 $m\text{-ZrO}_2$ (图 5 中 a)。烧结前在 26.0° 处有 OCP 的衍射峰, 烧结后在 26.0° 处衍射峰消失, 表明高温烧结后 OCP 失去部分水转化为稳定的 HA 晶体。XRD 分析发现烧结后 HA 的峰变多, 表面烧结后涂层的结晶性提高。复合涂层中 HA 的最强峰出现在 32.2° 处, 与 HA 的标准谱 (# 74-0566) 对比可知, 32.2° 对应的 (112) 晶面出现了择优生长。同时 $m\text{-ZrO}_2$ 的峰较窄, 说明 $m\text{-ZrO}_2$ 的晶粒尺寸较大, 晶粒发育及结晶度较好。2 种条件下 EDS 能谱分析 (图

4c、4d) 证明了 HA/ ZrO_2 复合涂层中存在 Ca、P、Zr、O 4 种元素。

2.4 复合涂层的生物活性分析

图 6 是脉冲电沉积制备试样烧结后浸泡 SBF 的结果。图 6a、6b 分别是 HA 涂层浸泡 7 d 和 14 d 的结果: 随着浸泡时间的增加矿化的磷灰石涂层变得均匀, 仿

图 6 HA 和 HA/ ZrO_2 烧后浸泡 SBF 的 SEM 照片Fig.6 SEM images of pure HA and HA/ ZrO_2 composite coatings immersed in SBF: (a) pure HA, 7 d; (b) pure HA, 14 d; (c) HA/ ZrO_2 , 7 d; (d) HA/ ZrO_2 , 14 d

生涂层加厚。HA/ZrO₂ 复合涂层浸泡 SBF 7 d 后涂层表面明显有一层絮状物质(6c),但从局部区域还可以看到基底凹凸的形貌;浸泡 14 d 后基底凹凸形貌已经不明显,涂层表面完全被磷灰石涂层覆盖(6d)。SBF 浸泡实验表明,HA/ZrO₂ 复合涂层同纯 HA 涂层一样,能够诱导磷灰石生成,具有较好的生物活性。

3 结 论

1) 采用脉冲电沉积法将 HA 和 ZrO₂ 都以离子的形式沉积到钛基底表面可以制得均匀的 HA/ZrO₂ 复合涂层。

2) 在相同的条件下,脉冲电位比恒电位有利于 HA/ZrO₂ 复合涂层的沉积。

3) 脉冲电位在 -3.5 V 时得到的纳米棒状复合涂层,经热处理后变得更加致密,这有利于提高复合涂层的生理稳定性。

4) HA/ZrO₂ 复合涂层能够诱导磷灰石生成,具有较好的生物活性。

参考文献 References

[1] Yu Yaoting(俞耀庭), Zhang Xingdong(张兴栋). *Biomedical Med Materials* (生物医学材料)[M]. Tianjing: Tianjing University Press, 2000

- [2] Morks M F. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2008, 1(1): 105
- [3] Inagaki M, Kameyama T. *Biomaterials*[J], 2007, 28(19): 2923
- [4] Balani K *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2007, 3(6): 944
- [5] Wang H *et al.* *Biomaterials*[J], 2006, 27(23): 4192
- [6] Sung Y M *et al.* *J Crystal Growth*[J], 2003, 254(3~4): 411
- [7] Zhao Zhongwei(赵中伟), Li Gonggui(李洪桂). *Rare Metal And Cemented Carbide*(稀有金属与硬质合金) [J], 2002, 30(1): 6
- [8] Inuzuka M *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2004, 172(1~4): 509
- [9] Balamurugan A *et al.* *Ceramics International*[J], 2007, 33(4): 605
- [10] Kumar R *et al.* *Acta Materialia*[J], 2005, 53(8): 2327
- [11] Zhao Zhongwei *et al.* *Journal of Central South University of Technology* [J], 2004, 11(2): 147
- [12] Kuo M C, Yen S K. *Material Science Engineering*[J], 2002, 20(1~2): 153
- [13] Dasarathy H, Riley C. *Journal of Biomedical Materials Research*[J], 1996, 31: 81
- [14] Hu Haobing(胡皓冰), Ling Changjian(林昌健). *J Bio Med Eng*(生物医学工程杂志)[J], 2003, 20(1): 4

Preparation of n -HA/ZrO₂ Composite Coating by Pulsed Electrochemical Deposition

Wang Yingbo¹, Lu Xiong¹, Zhao Jing¹, Feng Bo¹, Wang Jianxin¹, Qu Shuxin¹, Weng Jie¹, Chen Jianmin²

(1. Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials (Ministry of Education),
Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

(2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Dense and uniform HA/ZrO₂ composite coatings were prepared on biomedical titanium surfaces by Pulsed Electrochemical Deposition. The composite coatings were deposited in the form of ions and ZrO₂ was uniformly dispersed in the composite coatings. The pulse potential with -3.5 V was beneficial to ion deposition recrystallization, to composite coating deposition. The compositions, structures, morphologies and bioactivity were characterized. The results showed that the coating compositions included hydroxyapatite (HA), octacalcium phosphate (OCP) and alkaline zirconium nitrate after electrodeposition and then they transformed into HA/ZrO₂ composite coatings after high temperature sintering. Simulated body fluid immersion test proved that the as-prepared composite coatings had good bioactivity to induce calcium phosphate under simulated physiological environment.

Key words: hydroxyapatite; zirconia; composite coating; pulsed electrochemical deposition

Biography: Wang Yingbo, Candidate for Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, P. R. China, Tel: 0086-28-87634023, E-mail: luxiong_2004@163.com