

悬浮液粉体含量对电泳沉积羟基磷灰石涂层的影响

王周成, 倪永金, 黄金聪

(厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘 要: 从不同羟基磷灰石(hydroxyapatite, HA)粉体含量的悬浮液中, 在钛表面电泳沉积 HA 涂层。采用扫描电镜、X 射线衍射表征涂层的微观形貌及物相组成, 通过黏结-拉伸实验测定涂层与基底的结合强度。结果表明: 提高悬浮液的 HA 粉体含量, 有助于提高电泳沉积 HA 涂层的致密性, 改善其烧结性能, 提高烧结致密化程度; HA 涂层致密性的提高, 有效地抑制了钛基底表面氧化反应, 改善了涂层与基底的界面结合状态, 使 HA 涂层与钛基底的结合强度从悬浮液 HA 粉体含量为 5 g/L 时的 4.54 MPa, 提高到悬浮液 HA 粉体含量为 20 g/L 时的 19.92 MPa。

关键词: 电泳沉积; 羟基磷灰石; 钛; 悬浮液

中图分类号: O646.1 文献标识码: A 文章编号: 0454-5648(2008)05-0626-05

EFFECTS OF SUSPENSION POWDER CONTENT ON THE ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF HYDROXYAPATITE COATINGS

WANG Zhoucheng, NI Yongjin, HUANG Jincong

(Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Hydroxyapatite (HA) coatings were deposited on titanium substrate by electrophoretic deposition in suspensions with different HA powder contents. The surface and cross-sectional morphologies and phase composition of the as-prepared coatings were characterized by scanning electronic microscopy and X-ray diffraction. The bonding strength between the coating and substrate was tested by a shear strength testing experiment. The results show that suspension HA powder content has a significant effect on the microstructure of the deposited coating, and further on its sintering property and the bonding strength between the coating and substrate. The increase in suspension HA powder content is beneficial in producing dense green coating, improving the sintering process of coating and the oxidation resistance of the substrate, and consequently increasing the bonding strength. The bonding strength between the HA coating and titanium substrate can be increased from 4.54 MPa with a suspension HA powder content of 5 g/L to 19.92 MPa with a suspension HA powder content of 20 g/L.

Key words: electrophoretic deposition; hydroxyapatite; titanium; suspension

羟基磷灰石(hydroxyapatite, HA)是人体和动物骨骼等硬组织的主要无机成分, 具有良好的生物活性及生物相容性, 植入体内后能与骨组织产生骨结合, 但是纯 HA 陶瓷脆性较大, 耐疲劳性能差, 限制了它在人体负重部位的应用。金属钛具备优异的力学性能, 在其表面上制备 HA 涂层, 可克服单一 HA 陶瓷力学性能差的缺点, 使植入材料兼备金属钛的优异力学性能和 HA 陶瓷良好的生物学性能, 已成为当前生物医学材料研究的热点之一。^[1-2]

迄今为止, 已报道过多种在钛表面制备 HA 涂层的方法, 如: 等离子喷涂法,^[3] 溶胶-凝胶法^[4] 以及电泳沉积法(electrophoretic deposition, EPD)^[5] 等。EPD 是一种新型的陶瓷涂层制备方法, 在 HA 生物陶瓷涂层的制备中表现出了显著的优势, 它的沉积条件温和, 可避免传统高温涂覆方法易于引起 HA 的分解; 沉积过程是一个非直线过程, 尤其适合于形状复杂的生物材料表面的涂覆; 此外, EPD 所需设备简单, 沉积效率高, 涂层结构、厚度易于

收稿日期: 2007-08-02。 修改稿收到日期: 2007-11-14。

基金项目: 国家自然科学基金(20573086); 国家科技支撑计划(2007BAE051304); 厦门市科技计划(3502Z20063005)资助项目。

第一作者: 王周成(1963—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2007-08-02. Approved date: 2007-11-14.

First author: WANG Zhoucheng (1963—), male, doctor, professor.

E-mail: zcwang@xmu.edu.cn

控制。^[6-7] 因此, 近年来, 采用 EPD 方法制备 HA 涂层受到了国内外学者的广泛关注。

EPD 是悬浮液中带电颗粒在电场作用下向电极表面迁移并聚集沉积的过程。^[7] 由 Hamaker 和 Huckel 方程^[8]可知, 影响 EPD 沉积过程的因素有很多, 包括分散介质的性质、^[9] 外加电场强度^[10]以及悬浮液粉体含量等。研究各种因素对于 EPD 过程的影响规律, 优化相应的工艺参数, 提高 HA 涂层与钛基底的结合强度是近年来研究的焦点之一。有关悬浮液粉体含量对电泳沉积 HA 涂层的影响未见有详细报道。鉴于此, 研究了悬浮液粉体含量对电泳沉积 HA 涂层的影响规律, 探索提高 HA 涂层与基底结合强度的途径。

1 实验

1.1 钛表面预处理

将工业纯钛板切割成尺寸为 20 mm × 10 mm × 1 mm 的样品, 经机械打磨至表面均匀光亮。首先放入碱洗液中(碱洗液的组成为: Na₂HPO₄·12H₂O 为 20 g/L, Na₂CO₃ 为 20 g/L, Na₂SiO₃·9H₂O 为 10 g/L, OP-10 为 2 mL/L), 在 80~90 °C 下进行脱脂除油, 处理时间为 10 min, 取出后, 用自来水冲洗去除表面残留碱液及表面活性剂。然后在常温下浸入混合酸洗液中(氢氟酸为 100 mL/L, 硝酸为 300 mL/L), 侵蚀 20 s, 取出立即投入到流动水中, 迅速去除表面酸液。最后用蒸馏水冲洗干净, 置于烘箱中于 120 °C 烘干, 待电泳沉积用。

1.2 电泳沉积和涂层的热处理

采用无水乙醇作为分散溶剂, 用硝酸调节 pH 值至 4~5。粒径为 60~100 nm 的 HA 粉体首先在烘箱中 120 °C 干燥 2 h, 然后, 加入到调好 pH 值的分散溶剂中, 分别配制粉体含量为 5, 10 g/L 和 20 g/L 的三份悬浮液, 超声分散 1 h, 静置陈化 1 d 后, 即可进行沉积。

电泳沉积采用两平行不锈钢片作为阳极(40 mm × 30 mm × 1 mm), 钛基底为阴极, 置于两平行不锈钢片中间, 阴极与阳极间距为 10 mm, 沉积电压为 30 V, 沉积时间为 30~80 s, 沉积结束后, 样品在空气中晾干, 之后放入干燥器中保存, 待热处理。

在管式电阻炉中对样品进行热处理。以 5 °C/min 速率升温至 850~900 °C, 保温 2 h, 最后以 1 °C/min 降至室温, 取出。整个热处理过程采用流通的高纯氩气(纯度 ≥ 99.999%, 质量分数)作为保护气氛, 以防止钛过度氧化, 控制氩气流速为 2000~

2500 mL/h。

1.3 涂层表征

采用荷兰 Philips 公司 XL30 型环境扫描电子显微镜(scanning electronic microscope, SEM)观察涂层的显微结构及横截面形貌。用荷兰 Philips 公司 Panalytical X'pert X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析样品的物相组成。

涂层与基底的结合强度测试依据 ASTM F1044-87 标准进行。^[11] 试验在 WDS-5 型电子万能试验机(天水红山试验机厂生产)上进行, 拉伸速率设置为 1.0 mm/min, 使用高强度黏结剂(FM 1000 Adhesive Film, 美国 Cytec Fiberite 公司生产)将样品涂层面与另一空白钛板胶接, 在样品与空白钛板两端施加剪切拉力, 涂层结合强度按如下公式计算:

$$\sigma = F/A \quad (1)$$

其中: σ 为涂层的剪切结合强度; F 为涂层脱落最大拉力; A 为涂层有效受力面积。每组做 3 个平行样品, 最后结果取其平均值。图 1 为涂层结合强度测试示意图。

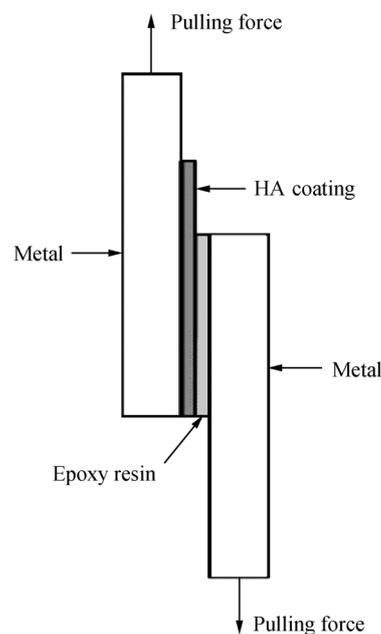


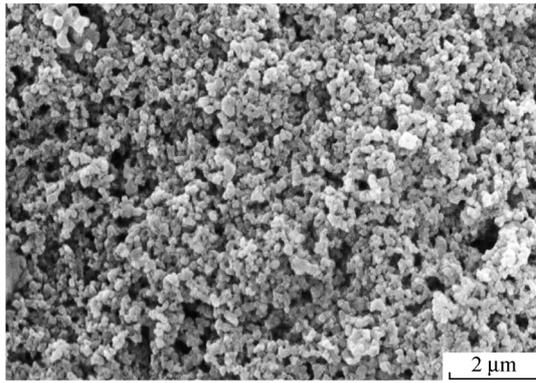
图 1 HA 涂层结合强度测试示意图

Fig.1 Schematic diagram of the bonding strength test for hydroxyapatite (HA) coating

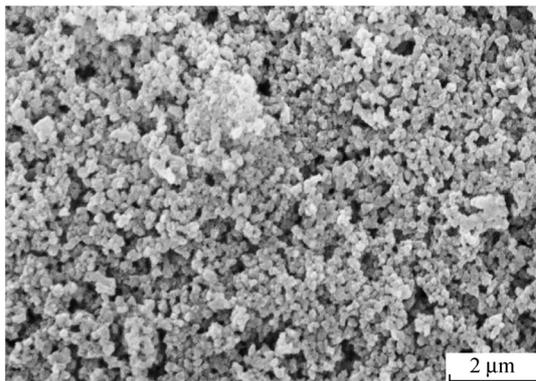
2 结果与讨论

2.1 涂层热处理前的表面形貌

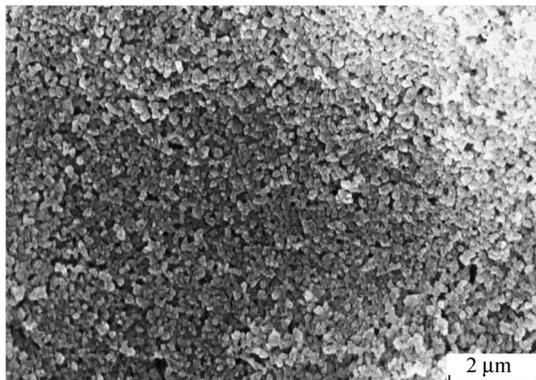
图 2 为在不同 HA 粉体含量悬浮液中沉积所得 HA 涂层(热处理前)表面的 SEM 照片。当悬浮液中



(a) 5 g/L (HA powder content in suspension, the same below)



(b) 10 g/L



(c) 20 g/L

图 2 HA 涂层热处理前的表面形貌 SEM 照片

Fig.2 Scanning electronic microscopic (SEM) photographs of the surface of HA coatings before heat treatment

HA 粉体含量为 5 g/L 时，涂层中存在较多的孔洞，随着粉体含量的增加，涂层中孔洞数量和孔洞尺寸减少；当粉体含量增加到 20 g/L 时，得到了比较致密的涂层。由此可知，增加悬浮液粉体含量，提高了电泳沉积涂层的致密性。这是由于当悬浮液中粉体含量较高时，同一时刻到达电极表面的颗粒数目较多，有足够的颗粒形成紧密的排列堆积，因此得到的涂层比较致密；反之，若悬浮液粉体含量较低，则颗粒排列堆积比较松散，涂层中残留较多的孔洞。

2.2 涂层的物相分析

图 3 为不同 HA 粉体含量悬浮液制备的 HA 涂层经 850 °C 热处理后的 XRD 谱。由图 3 可见：各谱线均由 HA 和钛表面氧化膜的衍射峰组成。当悬浮液粉体含量为 5 g/L 时，钛表面氧化膜几乎全部为高价态氧化物 Rutile 相(金红石型 TiO₂)；当悬浮液粉体含量增加到 10 g/L 时，氧化膜中开始出现中间价态氧化物 TiO_{0.48} 相；当悬浮液粉体含量继续增加到 20 g/L 时，TiO_{0.48} 相的衍射强度进一步增强。

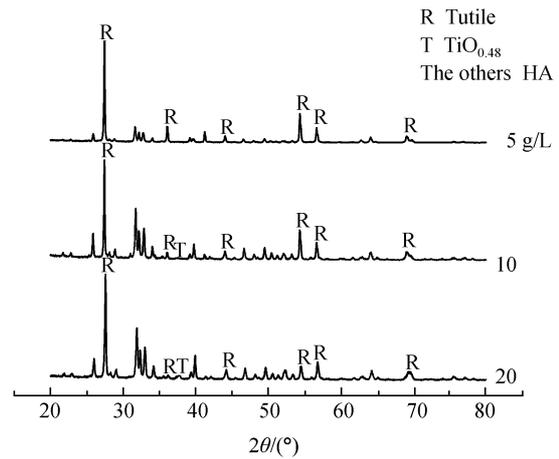


图 3 HA 涂层经 850 °C 热处理后的 XRD 谱

Fig.3 X-ray diffraction (XRD) patterns of HA coatings after heat treatment at 850 °C

在热处理过程中，基底表面的涂层能够阻碍氧气向基底的扩散，抑制基底表面氧化反应的进行。随着悬浮液粉体含量的增加，电泳沉积涂层的致密性提高，氧气经涂层向基底表面扩散的难度增加，因此涂层对基底表面氧化反应的抑制作用增大，氧化膜中 TiO_{0.48} 相的含量增加，衍射强度增强。由此可知，增加悬浮液粉体含量，能够更好地抑制基底表面氧化，控制基底表面氧化膜的物相组成。

2.3 涂层热处理后的表面和横截面形貌

图 4a、图 4c 和图 4e 为不同 HA 粉体含量悬浮液制备的 HA 涂层经 850 °C 热处理后的表面 SEM 照片。由图 4a、图 4c 和图 4e 可见：各种涂层经热处理后，均实现了一定程度的烧结致密化，但致密化的程度存在较大差别。当悬浮液中粉体含量为 5 g/L 时，涂层中存在较多的孔洞，孔洞尺寸相对较大，涂层的致密化程度较低；当悬浮液中粉体含量增加到 10 g/L 和 20 g/L 时，涂层中孔洞数量和孔洞尺寸明显减小，涂层致密化程度明显较高。这是由于涂层的烧结本质上是颗粒与颗粒间的粘结，增加悬浮液中粉体含量，提高了 EPD 涂层的致密性(见图 2)，

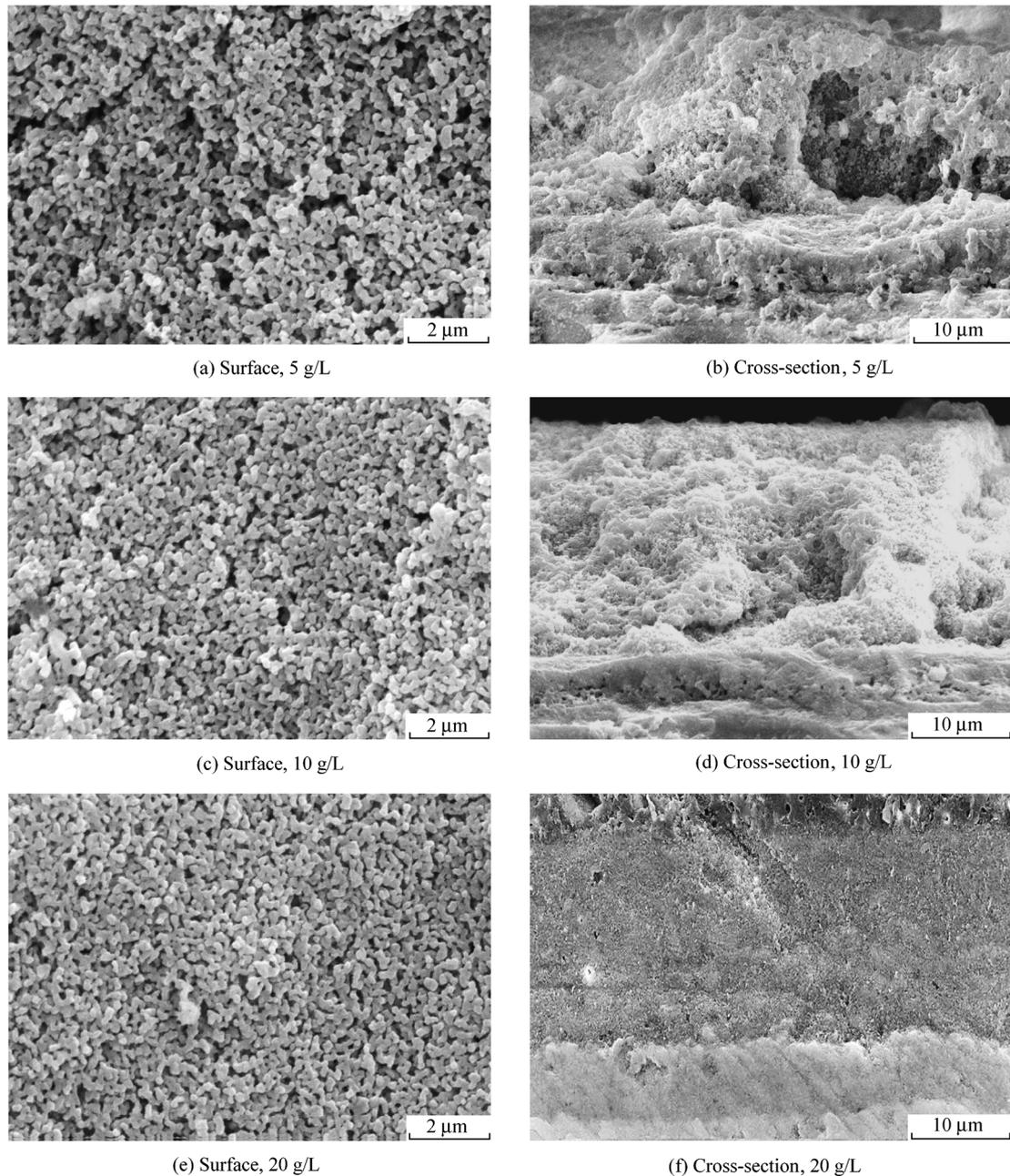


图 4 HA 涂层经 850 °C 热处理后的表面及横截面形貌的 SEM 照片
Fig.4 SEM photographs of the surface and cross-sectional of the HA coatings after heat treatment at 850 °C

使涂层中颗粒间距缩小, 有利于烧结过程的进行, 从而促进涂层的烧结, 提高了涂层的致密化程度。

图 4b、图 4d 和图 4f 为不同 HA 粉体含量悬浮液制备的 HA 涂层经 850 °C 热处理后的横截面 SEM 照片。从横截面形貌的对比也可看出: 随着悬浮液粉体含量的增加, 涂层的致密化程度越来越高; 此外, 涂层与基底的界面结合状态也越来越紧密。当悬浮液中粉体含量为 5 g/L 时, 热处理后的涂层仍然比较疏松, 涂层与基底界面结合状态较差; 随着悬浮液粉体含量的增加, 涂层致密性提高, 与基底之间的结合状

态得到改善; 当悬浮液中粉体含量增加到 20 g/L 时, 烧结后的涂层致密, 与基底紧密地结合在一起。

从图 3 还可以看出: 当悬浮液中 HA 粉体含量较低时, 基底表面氧化膜全部为 Rutile 相, 这种氧化膜与基底材料性质差异较大; 当悬浮液粉体含量较高时, 基底表面氧化膜含有中间价态氧化物 $TiO_{0.48}$ 相, 作为 Rutile 相与基底钛之间的过渡相, 缓和了两者之间性质的差异, [12] 有利于增强氧化膜与基底的结合力, 因此涂层与基底间界面结合状态较好。由此可知, 增加悬浮液粉体含量, 提高了电泳沉积涂层的致密

性,在一定程度上抑制了基底表面的氧化反应,从而使涂层与基底的界面结合状态得到了明显改善。

2.4 涂层的结合强度分析

表 1 为在不同粉体含量的悬浮液中电泳沉积,经 850 °C 热处理后的 HA 涂层与钛基底的结合强度测试结果(涂层厚度约为 20 μm)。结果表明:当悬浮液粉体含量为 5 g/L 时,涂层结合强度较低,在试验过程中,涂层很快在其内部断裂;当悬浮液的粉体含量为 10 g/L 时,涂层结合强度有较大提高,涂层断裂后,露出了具有金属光泽的基底表面,表明此时涂层断裂处转移到了氧化膜与基底的界面处;当悬浮液的粉体含量增加到 20 g/L 时,涂层的结合强度进一步提高,涂层的断裂处仍位于氧化膜与基底界面。由此可见,HA 涂层的结合强度随着悬浮液粉体含量的增加而提高。

表 1 850 °C 热处理后的涂层结合强度测试结果
Table1 Results of the bonding strength test of coatings after heat treatment at 850 °C

HA powder content	Bonding strength/MPa	Standard deviation
5 g/L	4.54	±3.98
10 g/L	13.22	±3.75
20 g/L	19.92	±4.19

Thickness of HA coatings is 20 μm.

涂层在受力过程中,应力由涂层向界面处传递,涂层与基体的结合强度取决于涂层本身的力学性能和涂层与基体的界面结合力的大小。涂层结合强度的提高,首先应是涂层本身力学性能的改善,这样才使得涂层具备足够的机械强度将应力传递到界面。当悬浮液粉体含量较低时,涂层的烧结致密化程度较低,涂层本身的机械强度较弱,在应力作用下,涂层未能将应力传递到界面处,就已在本身内部断裂了,因此涂层表现出了较低的结合强度。随着悬浮液粉体含量的增大,涂层的烧结致密化程度明显提高,使其足以将应力传递到氧化膜与基底的界面处,结合强度可得到明显提高。此外,涂层与基底的结合强度还取决于氧化膜与基底的界面结合状态,增加悬浮液的粉体含量,在提高涂层烧结致密化程度的同时,氧化膜与基底间的结合状态也得到进一步改善,从而使涂层的结合强度得到进一步提高。

3 结 论

研究了悬浮液粉体含量对电泳沉积 HA 涂层的

影响。实验结果表明:增加悬浮液粉体含量,能够提高电泳沉积涂层的致密性,进而促进涂层的烧结过程,提高其致密化程度;同时,电泳沉积涂层致密性的提高,能够更好地抑制基底表面氧化,控制基底表面氧化膜的物相组成,从而改善涂层与基底的界面结合状态。涂层烧结致密化程度的提高及其与基底的界面结合状态的改善,使得 HA 涂层与钛基底的结合强度得到了显著提高,从悬浮液中 HA 粉体含量为 5 g/L 时的 4.54 MPa,提高到悬浮液粉体含量为 20 g/L 时的 19.92 MPa。

参考文献:

- [1] 李世普. 生物医用材料导论[M]. 第一版. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000: 88-242.
LI Shipu. Introduction of Biomedical Materials (in Chinese). 1st ed. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2000: 88-242.
- [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.
KE Hua, NING Congqin, JIA Dechang, et al. Nonferrous Met (in Chinese), 2001, 53(4): 8-14.
- [3] TSUI Y C, DOYLE C, CLYNE T W. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates part 1: mechanical properties and residual stress levels [J]. Biomaterials, 1998, 19: 2 015-2 029.
- [4] KIM H W, KOH Y H, LIL H, et al. Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method [J]. Biomaterials, 2004, 25: 2 533-2 538.
- [5] STOCH A, BROZEK A, KMITA G, et al. Electrophoretic coating of hydroxyapatite on titanium implants [J]. J Molecu Struct, 2001, 596: 191-200.
- [6] BESRA L, LIU M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) [J]. Prog Mater Sci, 2007, 52(1): 1-61.
- [7] 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): 591-597.
HUANG Ziyang, LIU Rongfang, XIAO Xiufeng. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2003, 31(6): 591-597.
- [8] FUKADA Y, NAGARAJAN N, MEKKY W, et al. Electrophoretic deposition—mechanisms, myths and materials [J]. J Mater Sci, 2004, 39: 787-801.
- [9] MA J, LIANG C H, KONG L B, et al. Colloidal characterization and electrophoretic deposition of hydroxyapatite on titanium substrate [J]. J Mater Sci: Mater Med, 2003, 14: 797-801.
- [10] MENG X, KWON T Y, YANG Y, et al. Effects of applied voltages on hydroxyapatite coating of titanium by electrophoretic deposition [J]. J Biomed Mater Res B: Appl Biomater, 2006, 78B (2): 373-377.
- [11] WEI M, RUYS A J, SWAIN M V. et al. Hydroxyapatite-coated metals: Interfacial reactions during sintering [J]. J Mater Sci Mater Med, 2005, 16: 101-106.
- [12] 刘 勇, 杨德庄, 何世禹, 等. 钛合金表面的热氧层工艺及性能 [J]. 机械工程材料, 2003, 27(9): 27-29.
LIU Yong, YANG Dezhuang, HE Shiyu, et al. Mater Mech Eng (in Chinese), 2003, 27(9): 27-29.