

## 电泳沉积和反应结合制备羟基磷灰石/氧化铝复合涂层

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:** 在金属表面用电泳沉积(electrophoretic deposition, EPD)法制备羟基磷灰石(hydroxyapatite, HA)涂层的主要问题是结合强度较低。为了提高HA涂层与基体的结合强度, 先采用EPD在钛表面制得羟基磷灰石/铝(hydroxyapatite/aluminum, HA/Al)复合涂层, 然后采用反应结合方法(reaction bonding process)制备羟基磷灰石/氧化铝(hydroxyapatite/aluminum oxide, HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)复合涂层, 并与相同条件下制备的HA单一涂层进行比较研究。用扫描电镜表征涂层的表面和横截面形貌。用能量散射X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)谱分析HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合涂层的化学组成。用XRD仪研究涂层的物相组成和热稳定性。通过黏结-拉伸实验测定HA涂层与基体的结合强度。结果表明: 通过850℃热处理, HA/Al复合涂层中的Al粉发生氧化反应生成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 经反应结合得到HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合涂层; 反应结合提高了HA涂层的致密化程度且降低了基底钛表面的氧化程度; 与单一HA涂层相比, HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合涂层与基底间的结合强度得到明显提高。

**关键词:** 电泳沉积; 反应结合; 羟基磷灰石; 氧化铝; 复合涂层

中图分类号: O646.1 文献标识码: A 文章编号: 0454-5648(2008)06-0799-06

## FABRICATION OF HYDROXYAPATITE/ALUMINUM OXIDE COMPOSITE COATINGS BY THE COMBINATION OF ELECTROPHORETIC DEPOSITION AND REACTION BONDING PROCESS

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:** The major problem in fabricating hydroxyapatite (HA) coating on metal substrate by electrophoretic deposition is the low bonding strength between the coating and substrate. In order to improve the bonding strength, hydroxyapatite/aluminum oxide (HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) composite coating was fabricated on titanium substrate using the combination of electrophoretic deposition and reaction bonding process. The HA single coating was prepared in the same conditions for comparison. Scanning electronic microscope was employed to characterize the surface and cross-sectional morphologies of the as-prepared coatings. The chemical compositions of the composite coating were analyzed through energy dispersive X-ray spectroscopy. X-ray diffraction was used to study the phase composition and thermal stability of the as-prepared coatings. The bonding strength between the coating and substrate was tested by a shear strength testing experiment. The results show that the Al in HA/Al green coating prepared by the EPD was oxidized to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating was obtained using the reaction bonding process by heat treatment at 850 °C. The reaction bonding process promotes the coating's sintering densification and improves the substrate's oxidation resistance during the heat treatment. In comparison with the HA single coating, the HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating exhibits much higher bonding strength.

**Key words:** electrophoretic deposition; reaction bonding process; hydroxyapatite; aluminum oxide; composite coating

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。

金属钛具有优异的力学性能, 在金属钛表面上制备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。<sup>[1-2]</sup>

收稿日期: 2007-08-27. 修改稿收到日期: 2008-01-05.

基金项目: 国家自然科学基金(20573086); 国家科技支撑计划(2007BAE05B04); 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: 2007-08-27. Approved date: 2008-01-05.

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

E-mail: zcwang@xmu.edu.cn

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,<sup>[3]</sup>溶胶-凝胶法<sup>[4]</sup>以及电泳沉积(electrophoretic deposition, EPD)法<sup>[5]</sup>等。EPD 法是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 相变分解的问题。沉积过程是非直线过程,尤其适合于形状复杂的生物材料表面的涂覆。此外,EPD 法所需设备简单,沉积效率高,涂层结构和厚度易于控制。<sup>[6-7]</sup>因此,近年来,采用 EPD 法制备 HA 涂层受到了国内外学者的广泛关注。

然而,采用 EPD 法制备的 HA 涂层的结合强度不高,成为阻碍其实用化的关键性技术问题。<sup>[8]</sup>原因主要是:一方面,HA 涂层烧结时的体积收缩及 HA 与基体热膨胀系数( $\alpha_{Ti}=8.7 \times 10^{-6} K^{-1}$ ;  $\alpha_{HA}=13.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ )的不匹配,导致热处理过程中涂层与基体界面处累积较大的残余应力,使涂层易于脱落;另一方面,为了避免 HA 的热分解,涂层的热处理温度不能太高,一般应控制在 1 000 °C 以下,导致 HA 涂层难以达到较高的烧结程度以实现足够的力学性能。<sup>[9]</sup>

Wang 等<sup>[10-11]</sup>提出了采用 EPD 和反应结合(reaction bonding process)制备陶瓷复合涂层的新方法。用 EPD 使陶瓷粉体与金属 Al 粉共沉积到基体表面,经过热处理,Al 粉发生原位氧化反应生成  $Al_2O_3$ ,得到陶瓷/ $Al_2O_3$  复合涂层。结果表明:反应结合技术的应用可起到抵消陶瓷涂层在烧结及冷却时的体积收缩,促进涂层的烧结致密化,提高涂层材料力学性能的作用。

实验中针对 EPD 制备 HA 生物陶瓷涂层结合强度较弱的问题,将反应结合方法应用于采用 EPD 制备 HA 生物涂层的工艺中,以期提高 HA 涂层与基体的结合强度。

## 1 实 验

### 1.1 钛表面预处理

将工业纯钛板切割成 20 mm×10 mm×0.8 mm 的样品,经机械打磨至表面均匀光亮。首先,放入碱洗液中(20 g/L  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ; 20 g/L  $Na_2CO_3$ ; 10 g/L  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ; 2 mL/L OP-10),在 80~90 °C 脱脂除油,处理时间为 10 min。取出样品后,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(100 mL/L 氢氟酸; 300 mL/L 硝酸),浸蚀 20 s,取出样品后立即投入到流

动的水中,迅速去除表面酸液。最后,用蒸馏水冲洗干净,置于 120 °C 烘箱中烘干,备用 EPD 实验。

### 1.2 EPD 过程

用无水乙醇(分析纯)作为分散溶剂,用硝酸调节 pH 值至 4~5。将 HA(平均粒径为 60 nm)及 Al 粉(平均粒径为 0.10  $\mu m$ )在 120 °C 烘箱中干燥 2 h。然后,加入到调好 pH 值的分散溶剂中,分别配制如表 1 所示不同粉体含量的悬浮液。悬浮液超声分散 1 h,静置陈化 1 d 后实施沉积。

表 1 EPD 悬浮液的组成

Table 1 Composition of suspensions for electrophoretic deposition (EPD)

Suspension	Composition/(g·L <sup>-1</sup> )	
	HA	Al
1	20	0
2	17.5	2.5
3	15	5
4	10	10

HA—Hydroxyapatite.

用两平行不锈钢片作为阳极(40 mm×30 mm×1 mm),钛基体为阴极且置于两平行不锈钢片中间,阴阳极间距各为 10 mm,沉积电压为 30 V,沉积时间为 20 s,沉积结束后,样品在空气中晾干后放入干燥器中保存,待热处理。

### 1.3 涂层的热处理

在管式电阻炉中进行热处理。首先,在空气中以速率 5 °C/min 升温至 660 °C 并保温 2 h。然后,通入高纯氩气(纯度≥99.999%,质量分数)作为保护气氛,以防止在高温条件下基体钛被过度氧化,继续以相同的速率升温至 850~900 °C,保温 2 h。最后,以 1 °C/min 降至室温,取出样品。

### 1.4 表 征

用德国 LEO1530 场发射扫描电镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)观察涂层的表面及横截面的形貌。用 LEO1530 附带的 Oxford 公司能量散射 X 射线谱仪(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)分析涂层的化学组成。用荷兰 Philips 公司 Panalytical X'pert X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析涂层的物相组成。

依据 ASTM F1044-87 标准测试涂层与基体的结合强度。<sup>[9]</sup>在 WDS-5 型电子万能试验机(天水红山实验机厂)上进行试验,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 Cytex Fiberite 公司)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,涂层的剪切结合强度( $\sigma$ )按如下式计算:

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

其中: $F$ 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的示意图。

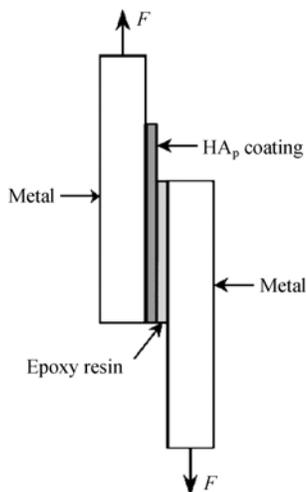


图1 涂层结合强度测试示意图

Fig.1 Schematic diagram of the bonding strength test  
 $F$ —Force.

## 2 结果与讨论

### 2.1 EPD 涂层的表面形貌及化学组成

图2为在HA和Al粉体含量同样为10g/L的悬浮液中,由EPD工艺得到的HA/Al复合涂层的表面形貌。由图2可见:在混合悬浮液中可获得良好的沉积效果,HA/Al复合涂层中的颗粒间无明显团聚,堆积比较致密。在EPD过程中,纳米HA颗粒

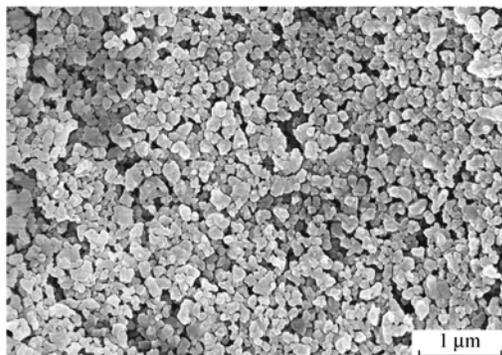


图2 HA/Al复合涂层热处理前的表面形貌的SEM照片

Fig.2 Scanning electron microscope (SEM) photograph of surface morphology of HA/Al composite coating before heat treatment

和亚微米Al颗粒共沉积到基底表面,形成了纳米/微米复合结构。

采用EDS分析了HA/Al复合涂层的化学组成,微区元素分析结果表明:复合涂层中各处的化学组成比较均匀,典型的EDS谱如图3所示。由图3可以看出:EDS谱中出现了Al, Ca, P, O元素的特征峰,说明复合涂层由HA和Al两组分组成。根据EDS微区元素分析数据经计算可得:HA/Al复合涂层中元素Al的平均质量分数约为23%。

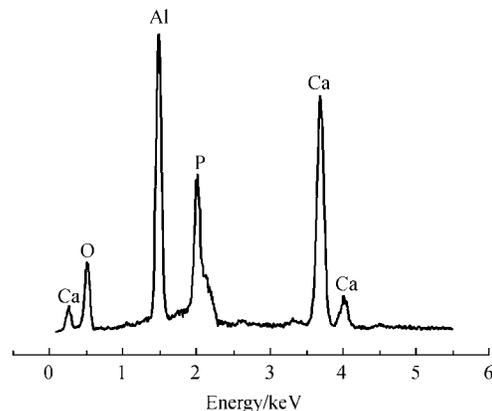


图3 HA/Al复合涂层热处理前的EDS谱

Fig.3 Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) of HA/Al composite coating before heat treatment

图4为HA/Al复合涂层中元素Al的平均质量分数与悬浮液中Al粉体含量的关系曲线。由图4可见:随着悬浮液中Al粉体含量的增加,HA/Al复合涂层中元素Al的平均质量分数不断增加。因此,通过改变悬浮液中Al粉体含量,可有效地调节HA/Al复合涂层的化学组成。

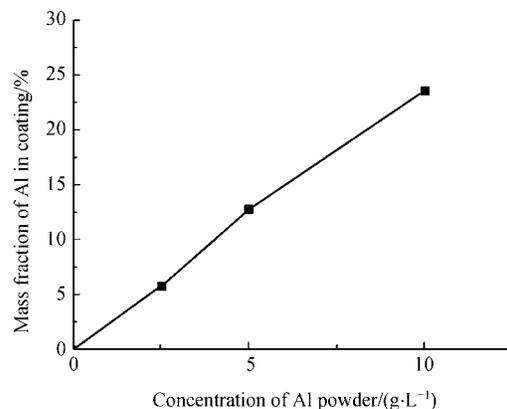


图4 悬浮液Al粉含量对复合涂层中Al含量的影响

Fig.4 Effect of Al powder concentration in suspension on the Al mass fractions in HA/Al composite coating

2.2 涂层的热处理及其物相组成

热处理是实现涂层烧结致密化以及涂层与基体间化学键合的关键步骤。为了提高涂层与基体的结合强度，通常需要较高的热处理温度，但过高的温度会导致基底金属力学性能的下落和 HA 的分解。<sup>[9]</sup> 纯 HA 一般在 1250~1450 °C 发生分解，如果 HA 中存在其它纤维或颗粒，可使其分解温度降到 950~1150 °C 甚至更低。<sup>[9]</sup> 因此，为了最大限度地减少 HA 的分解和基底金属性能的劣化，热处理温度不应超过 1000 °C。

图 5 为复合涂层热处理前及不同热处理温度下的 XRD 谱。当热处理温度为 850 °C 时，HA 的特征 XRD 峰尖锐清晰，与标准谱吻合良好且没有出现其它钙磷化合物的 XRD 峰，表明此时复合涂层中 HA 的相结构保持完好，没有发生分解，这对于保证涂层材料植入体内后的长期稳定性具有积极的意义。<sup>[12]</sup> 当热处理温度提高到 900 °C 时，XRD 谱中出现了明显的磷酸三钙(tricalcium phosphate, TCP)的特征 XRD 峰，说明此时 HA 已经开始分解。因此，复合涂层的热处理温度以 850 °C 为宜。

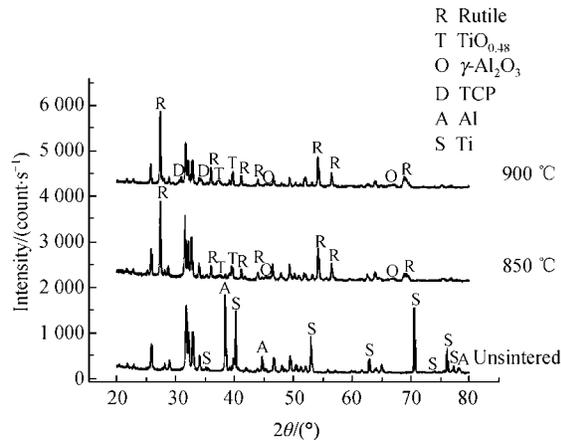


图 5 复合涂层的 XRD 谱

Fig.5 X-ray diffraction (XRD) patterns of composite coatings TCP—Tricalcium phosphate.

复合涂层经 850 °C 热处理后，与热处理前相比，复合涂层的主相没有发生变化，仍为 HA。另外，金属 Al 及基底 Ti 的特征 XRD 峰消失，取而代之的是金红石型 TiO<sub>2</sub>(rutile-TiO<sub>2</sub>, r-TiO<sub>2</sub>)、TiO<sub>0.48</sub> 以及 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 峰，表明在高温热处理过程中，基底 Ti 表面被氧化，生成了氧化钛中间过渡层。由于金属钛在高温条件氧化生成的 r-TiO<sub>2</sub> 相结晶度较高，因此，XRD 谱中出现了较强的相应 XRD 峰。同时，涂层中的金属 Al 也发生氧化反应并生成

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，使 HA/Al 转变为 HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层。

2.3 涂层热处理后的显微结构

在 HA，Al 粉体含量同样为 10 g/L 的悬浮液中和 HA 粉体含量为 20 g/L 的悬浮液中，将 EPD 的 HA/Al 复合涂层与单一 HA 涂层经 850 °C 热处理后，分别得到 HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层与单一 HA 涂层，其表面形貌如图 6 所示。从图 6a 可看出：HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层中颗粒之间相互黏结，并形成了一些尺寸较大的晶粒，均匀致密。从图 6b 可看出：单一 HA 涂层颗粒间的黏结程度明显较低，并残留有较大尺寸的孔洞。由此可知：与单一 HA 涂层相比，HA/Al 复合涂层经热处理后表现出较高的致密化程度。这是由于在热处理过程中，HA/Al 复合涂层中 Al 粉颗粒发生氧化反应，这一过程伴随有较大的体积膨胀，抵消了涂层在热处理过程中的体积收缩，有利于促进颗粒间的相互接触，进而促进涂层的致密化。

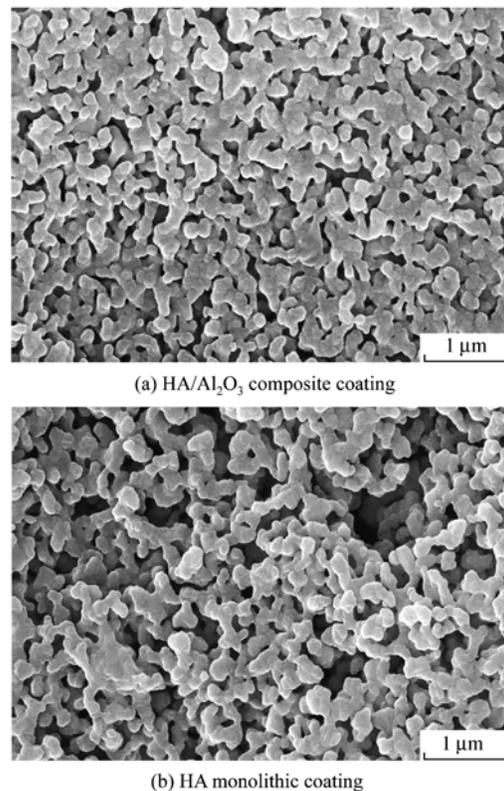


图 6 850 °C 热处理后的涂层表面形貌的 SEM 照片

Fig.6 SEM photographs of surface morphologies of coatings after heat treatment at 850 °C

图 7 为经 850 °C 热处理后 HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层与单一 HA 涂层的横截面形貌。由图 7a 可看出：HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层致密性很好，与钛基底间存在一

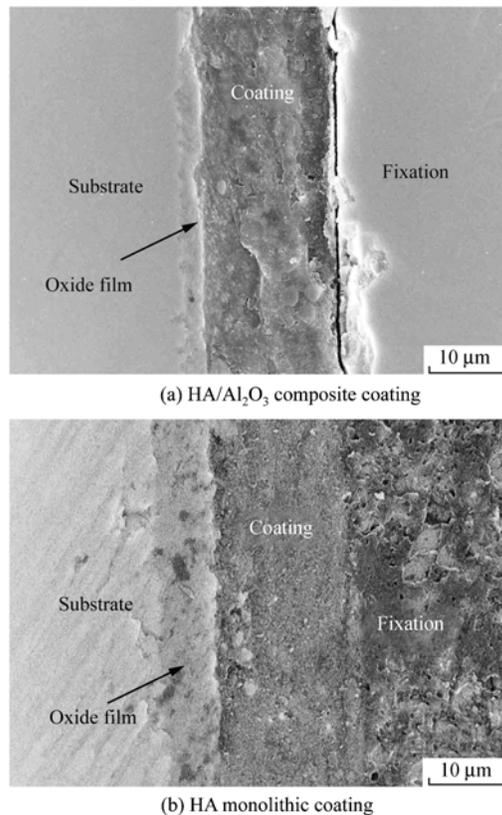


图 7 850 °C 热处理后的涂层横截面形貌的 SEM 照片  
Fig.7 SEM photographs of cross-sectional morphologies of coatings after heat treatment at 850 °C

层致密的氧化膜，二者通过该中间氧化膜过渡层紧密地结合在一起。由图 7b 可见：与 HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层相比，单一 HA 涂层与钛基底间的氧化膜厚度明显增大。因此，HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层不仅具有较高的烧结致密化程度，而且对于钛基底的高温氧化具有一定的抑制作用。这是由于，一方面在热处理过程中，复合涂层中 Al 发生氧化反应，消耗了部分氧，从而减少了到达基底表面的氧量；另一方面，复合涂层较高的烧结致密化程度，也有效地阻碍了氧气向基底表面的传输，进而降低了基底钛表面的氧化程度。

#### 2.4 涂层的结合强度

在上述条件下制备的 HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层和单一 HA 涂层的结合强度测试结果如表 2 所示。测试结果显示：在拉伸实验过程中，涂层均在其与基体界面处断裂；与单一 HA 涂层相比，HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层的结合强度得到明显提高，由 19.92 MPa 提高到 30.83 MPa。

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 2 个因素：涂层本身

表 2 850 °C 热处理后的涂层结合强度测试结果

Table 2 Results of the bonding strength test of coatings after heat treatment at 850 °C

Coating	Bonding strength $\sigma$ /MPa	Standard deviation
HA	19.92	$\pm 4.19$
HA/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.83	$\pm 4.35$

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，这样才能使涂层具备足够的强度将应力传递到界面。对于 HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层，一方面采用反应结合方法，Al 在高温氧化过程中伴随有较大的体积膨胀，抵消了涂层在热处理过程中的体积收缩，有利于促进颗粒间的相互接触，提高了涂层致密性，为复合涂层结合强度的提高准备了基础条件；另一方面，低热膨胀系数的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相的引入，降低了复合涂层的热膨胀系数，缓和了涂层与基底间热膨胀系数的差异，增强了涂层与基体的界面匹配性，优化界面结合状态，有助于降低涂层与基底界面间的残余应力，提高了涂层与基体的界面结合力，使复合涂层的结合强度得到了明显提高。

对于单一 HA 涂层，由于其与基底材料的热膨胀系数差别较大，导致界面累积较大的残余应力；并且基底表面氧化相对比较严重，氧化膜较厚，因此，涂层与基体的界面结合性能较差，表现出较低的结合强度。

### 3 结 论

采用 EPD 和反应结合方法在钛表面制备了 HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层。以无水乙醇作为分散溶剂，在纳米 HA 与亚微米 Al 粉的混合悬浮液中进行 EPD，HA 颗粒与 Al 粉颗粒共沉积到基体表面，得到颗粒堆积致密的 HA/Al 复合涂层。在 850 °C 进行热处理，经过反应结合，HA/Al 复合涂层转变为 HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层。

与单一 HA 涂层相比，采用反应结合方法制备的 HA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层表现出较高的烧结致密化程度，同时提高了基底表面抗高温氧化能力，使涂层的结合强度得到了显著提高，由 19.92 MPa 提高到 30.83 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. Development of hydroxyapatite and titanium as bone substitute materials [J]. Nonfer 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]. Biomater, 1998, 19: 2015–2029.
- [4] KIM H W, KOH Y H, LI L H, LEE S, et al. Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method [J]. Biomater, 2004, 25: 2533–2538.
- [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, 2006(7): 1.
- [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, 1995, 31(6): 591–597.
- HUANG Ziyang, LIU Rongfang, XIAO Xiufeng. J Chin Ceram Soc (in Chinese), 2003, 31(6): 591–597.
- [8] WEI M, RUYS A J, MILTHORPE B K, et al. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings on metal substrates: a nanoparticulate dual-coating approach [J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2001, 21(1–2): 39–48.
- [9] 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.
- [10] WANG Z, SHEMILT J, XIAO P. Fabrication of ceramic composite coatings using electrophoretic deposition, reaction bonding and low-temperature sintering [J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22: 183–189.
- [11] WANG Z, XIAO P, SHEMILT J. Fabrication of composite coating using a combination of electrochemical methods and reaction bonding process [J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20: 1469–1473.
- [12] RAPACZ-KMITA A, PALUSZKIEWICA C, SLOSARCZYK A, et al. FTIR and XRD investigations on the thermal stability of hydroxyapatite during hot pressing and pressureless sintering processes [J]. J Molecu Struct, 2005, 744–747: 653–656.