

脉冲阴极电沉积羟基磷灰石涂层^①

赵中伟¹, 陈爱良¹, 陈星宇¹, 孙培梅², 李洪桂¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中国矿业大学 化学环境工程学院, 北京 100083)

摘 要: 对脉冲阴极电沉积与恒电位阴极电沉积制备的羟基磷灰石涂层膜进行了对比实验。结果表明: 由于脉冲电沉积的一个关断时间使离子得以从溶液本体向电极表面扩散, 在下一脉冲来临时浓差极化的减小有利于 HAP 的生长; 在一定的导通时间下, 关断时间的延长有利于羟基磷灰石的沉积, 但时间的过度延长不利于羟基磷灰石的沉积; 当通电时间为 5 s 时, 其最佳关断时间为 2 s; 沉积时阴极极化的增强虽有利于膜的生长, 但极化过于强烈(阴极电位为 - 1.0 V(vs SCE) 时, 涂层易脱落。

关键词: 羟基磷灰石; 涂层; 脉冲电沉积; 恒电位沉积

中图分类号: TQ 153

文献标识码: A

Pulsed cathode electrodeposition of hydroxyapatite coatings

ZHAO Zhong-wei¹, CHEN Ai-liang¹, CHEN Xing-yu¹,
SUN Pei-mei², LI Hong-gui¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Metallurgical and Environmental Engineering,
China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Pulsed cathode electrodeposition was compared with potentiostatic one to prepare hydroxyapatite coatings. The results of pulsed electrodeposition show that there exists a relaxation time which is beneficial to the growth of HAP, due to it enables ions diffuse from bulk to the surface of electrode and reduce concentration polarization in the next pulse time. The increasing pulsed time is also beneficial to the deposition of HAP, but the result is not good if it increases excessively. HAP coatings are easy to drop off in electrodeposition under too intensive polarization, such as at cathode potential of - 1.0 V (vs SCE), although it is good for the growth of HAP.

Key words: hydroxyapatite; coating; pulsed deposition; potentiostatic electrodeposition

羟基磷灰石(hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAP), 它是构成骨和牙的主要无机质^[1]。由于它具有良好的生物相容性和生物活性, 对人体无毒、无害、无致癌作用, 且作为人体骨骼的替代材料已有临床应用。但是, HAP 是脆性材料, 韧性差、强度低, 使其附着在具有优良耐蚀性和较大比强度的钛及其合金上, 其生物相容性也较好, 与其它硬组

织替代材料相比, 拥有较大的优势^[2]。目前, 对其研究的方法也很多, 如溶胶-凝胶法^[3]、电泳沉积法^[4]、模拟生物矿化法等都存在结合强度的问题, 而等离子喷涂是目前运用最多的沉积方法。但该方法难以用于复杂形状骨合金材料的表面涂覆, 且因高温会导致涂层分解变性^[5~7]。

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^[8, 9]: 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 值升高, 进而使得羟基磷灰石(HAP) 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的问题, 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^[6, 8]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^[10-12]。但是, 阴极电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]。金属的脉冲电位法(pulsed deposition)主要是利用电压脉冲的张弛增加阴极的活化极化和降低阴极的浓差极化, 从而改善沉积层的物理化学性能。在脉冲沉积过程中, 当电压导通, 接近阴极的离子充分被沉积; 当电压关断时, 阴极周围的离子又恢复到初始浓度。此方法与恒电位法相比多一个关断时间, 在关断时间内, 离子由溶液本体向电极表面扩散, 阴极附近的浓度得以恢复。本文作者利用金属脉冲电沉积制备了生物陶瓷膜。

1 实验

选用纯钛片作基体, 其尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$, 表面经金相砂纸磨光后, 用蒸馏水清洗。电解液用分析纯 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 和无水 CaCl_2 按照 Ca/P 比为 1.67 的比例用蒸馏水配制溶液, 其中 Ca^{2+} 的浓度为 10 mmol/L , PO_4^{3-} 的浓度为 6 mmol/L 。在实验过程中添加分析纯 H_2O_2 , 用稀盐酸和稀 NaOH 调节溶液 pH 值为 5.5(室温时)。电沉积过程, 在 U 型三电极电解槽中进行, 用纯铂片作阳极, 纯钛片作阴极, 利用恒温磁力搅拌器搅拌、控温。添加双氧水进行脉冲沉积和恒电位沉积, 同时改变通断时间比、脉冲沉积电位, 脉冲电沉积后取样, 用蒸馏水清洗试样, 在空气中自然干燥。

利用 X650 扫描电镜(SEM) 分析涂层的表面特征。从试样表面取涂层粉末, 用日本理学 X 射线衍射仪(XRD) 检测其物相组成。用经过电沉积法处理的钛片, 两端分别以 502 胶粘合两根钛棒, 钛片下表面为沉积涂层的表面, 中心保持在一条直线上, 上端钛棒固定, 下端缓慢地施加载荷, 直到断裂, 然后计算结合力^[15]。

2 结果与讨论

2.1 与恒电位沉积的比较

在总通电时间为 $1\,350\text{ s}$, 导通 5 s 、关断 2 s , $\text{pH} = 5.5$, 温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 电位为 -0.6 V 下脉冲电沉积, 其涂层的 X 射线衍射谱如图 1(a) 所示。图 1(b) 所示为相同条件下的恒电位沉积。从图 1 可以看出, 两种条件下所得的产物均为 HAP, 但在脉冲沉积条件下, 产物的各衍射峰强度较大, 而基板钛的衍射峰强度较小, 说明脉冲沉积有利于 HAP 的生长, 沉积的量更多和结晶度更高。经过结合力的测试发现: 在同样的条件下, 恒电位生成的涂层结合力只有 6.28 MPa , 而脉冲电位生成的涂层结合力为 11.32 MPa 。

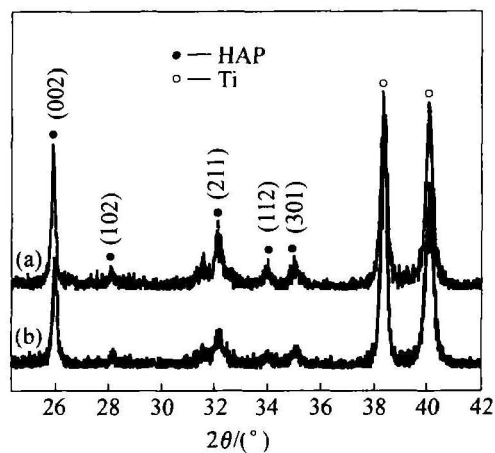


图 1 脉冲沉积和恒电位沉积涂层的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of coatings under conditions of pulsed electrodeposition (a) and potentiostatic (b)

2.2 通断时间比的影响

采用不同的通断时间比($t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$) 为 $5/1$ 、 $5/2$ 、 $5/3$ 、 $5/5$ (导通 5 s , 关断时间分别为 1 、 2 、 3 和 5 s), 在总的通电时间一定($t_{\text{on}} = 1\,350\text{ s}$), $\text{pH} = 5.5$, 温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 6% 的 H_2O_2 浓度下进行脉冲电沉积, 所得电沉积涂层的 X 射线衍射谱如图 2 所示。

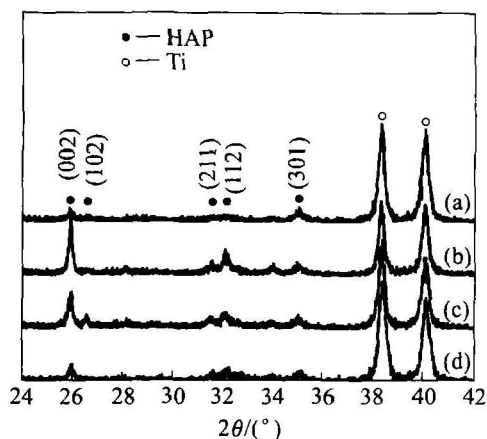


图2 不同脉冲电位在导通与
关断时间下沉积涂层的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of coatings deposited
at different ratios of
pulsed and relaxation time

(a) $-5/1$; (b) $-5/2$; (c) $-5/3$; (d) $-5/5$

由图 2 可看出, 电沉积涂层主要由 HAP 组成^[15]。当通断时间比为 $5/1$ 时, HAP 的衍射峰极为微弱; 当通断时间比调整为 $5/2$ 和 $5/3$ 时, 对应于 HAP(002)、(211)、(112)、(301) 晶面的衍射峰强度明显提高; 但进一步减小通断时间比至 $5/5$, 衍射峰强度反而又变弱了, 同样, 其结合力也由 0.93 MPa 增加到 12.78 MPa , 然后降低到 10.89 MPa 。虽然在 XRD 谱中, 通断时间比为 $5/2$ 、 $5/3$ 时的 HAP 衍射峰没有太多的明显区别, 但其涂层的 SEM 像显示其形貌、结构有一定差异, 结果如图 3 所示。由图 3 可看出, 在同样放大 5000 倍的情况下, 通断时间比为 $5/2$ 的涂层结构比 $5/3$ 的要致密, 晶体相互交织紧密。测试两者的结合力也发现: 通断时间比为 $5/2$ 的结合力(为 12.78 MPa)比通断时间比为 $5/3$ 的(为 11.32 MPa)要大。

2.3 脉冲电位的影响

在通断时间比为 $5/2$, 总通电时间一定($t_{\text{on}} = 1350 \text{ s}$), 6% 的 H_2O_2 浓度下沉积电位分别为 -0.6 V , -0.8 V 和 -1.0 V 。当电位为 -1.0 V 时, 钛基体表面生长的羟基磷灰石不均匀、结合力很差, 用水一冲即掉, 很容易脱落, 涂层的结合力只有 0.43 MPa 。这可能是由于在高电位下, 极化过于强烈, 生成更多的 OH^- , 使其在原有的涂层上均相成核, 致使涂层疏松、易脱落。当沉积电位为 -0.6 V 和 -0.8 V 时, 涂层表面均匀, 结合牢固, 其 X 射线衍射谱如图 4 所示。

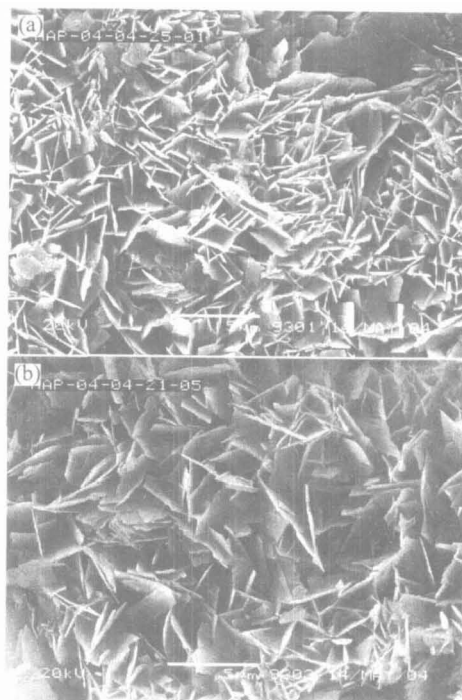


图3 不同通断时间比时样品的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of samples prepared at
different ratios of pulsed and relaxation time

(a) $-5/2$; (b) $-5/3$

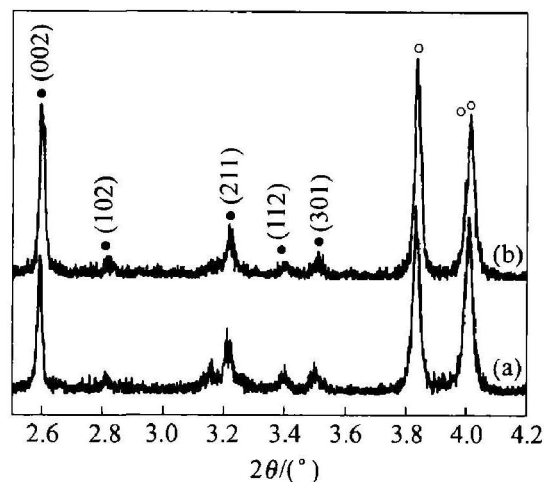


图4 不同电位下脉冲沉积涂层的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD patterns of electrodeposited coatings
under pulse potentials of
 0.6 V (a) and 0.8 V (b)

从图 4 可看出, 与 -0.8 V 的工作电位相比, 电位为 -0.6 V 时的产物膜对应于 HAP(002) 晶面的衍射峰强度较高, 说明结晶的取向性更强, (211)、(112) 和 (301) 晶面的峰则基本没有太大的变化, 其涂层的结合强度分别为 12.88 和 12.69 MPa , 也没有太大的变化。

2.4 正交实验

以涂层与基体的结合力为目标值，将通断时间比(A)、脉冲工作电位(B)、pH 值(C)、温度(D)进行了四因素三水平的正交实验，实验结果如表 1 所列。

表 1 正交实验结果分析结果
Table 1 Analysis results of
orthogonal experiment

No.	A	B	C	D	Aim value/ MPa
1	1(5/2)	1(0.6)	1(4.5)	1(50)	5.32
2	1(5/2)	2(0.8)	2(5.5)	2(60)	12.73
3	1(5/2)	3(1.0)	3(6.5)	3(70)	0.63
4	2(5/3)	1(0.6)	2(5.5)	3(70)	12.60
5	2(5/3)	2(0.8)	3(6.5)	1(50)	5.08
6	2(5/3)	3(1.0)	1(4.5)	2(60)	0.82
7	3(5/5)	1(0.6)	3(6.5)	2(60)	1.34
8	3(5/5)	2(0.8)	1(4.5)	3(70)	0.92
9	3(5/5)	3(1.0)	2(5.5)	1(50)	1.29
I	19.31	19.26	7.06	11.69	
II	18.50	18.73	26.62	14.89	
III	3.95	2.74	12.92	14.15	
R	15.36	16.52	19.56	3.20	
Sequence	$R_C > R_B > R_A > R_D$			Under optimal conditions	$A_1 B_1 C_2 D_2$

从表 1 可以看出，pH 值对结合力的影响最大，脉冲工作电位和通断时间比次之，温度最小。最佳条件：通断时间比为 5/2，脉冲工作电位为 0.6 V，pH 值为 5.5，温度为 60 ℃。可见在通断时间比为 5/2，脉冲工作电位为 0.6 V 时，结合力较大，与前面实验相吻合。

2.5 沉积原理

脉冲电沉积所依据的电化学原理^[16]主要是利用电流(电压)脉冲的张弛降低阴极的浓差极化，从而改变涂层的物理化学性能。采用直流电沉积时，由于沉积离子趋近阴极不断被沉积，因而不可避免地引起浓差极化。而在脉冲电沉积的过程中，当电流导通时，接近阴极的离子充分沉积反应，其浓度也大幅度下降。此时若维持电极依然工作，则会造成逐渐增强的浓差极化，使沉积趋于枝晶生长，造成产物疏松、易于脱落。而在浓差极化不太强时，就在恰当时间关断电流，使阴极附近的离子浓度得以恢复。这样在下一次脉冲到来时就可以将浓差极化的影响尽可能降低，从而有利于沉积。图 5 所示

为脉冲沉积时电流与时间的关系。由图 5 可看出，电极/溶液界面上有双电层的充放电过程，这个双电层可近似于一个平板电容器，其板间距离只有几个埃，因而具有很高的电容。在脉冲开通时间，先是双电层充电，再是恒电流沉积；在关断时间，先是双电层放电，然后离子扩散。

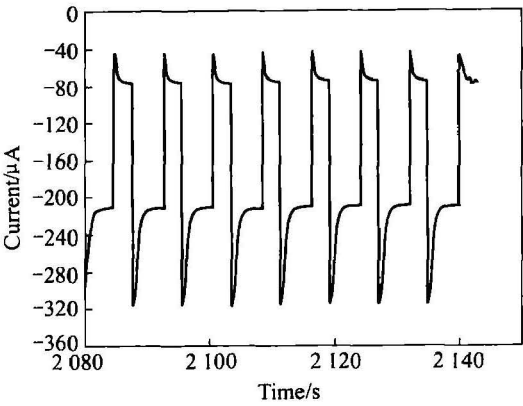


图 5 脉冲沉积时局部电流与时间关系

Fig. 5 Relationship between part current and time during pulsed electrodeposition

当在通断时间比较大(即开通时间较长)的情况下进行脉冲沉积时，随着阴极表面电化学反应的进行，OH⁻ 离子不断产生，造成阴极附近溶液过饱和度大幅度增加。相应 Ca²⁺ 和 HPO₄²⁻ 离子沉淀生成羟基磷灰石。如果过程进行地比较强烈，则会在电极表面附近形成一个 OH⁻ 离子浓度较高，而钙、磷浓度很低的液膜层。而在该液膜层之外则相反，当 OH⁻ 浓度较低而钙、磷浓度较高时。两部分溶液中各种离子都向浓度较低的区域扩散，这样就会使过饱和度最大的区域从最初紧挨电极表面逐渐变得远离电极表面。沉积过程也逐渐由原来电极表面的异相成核、生长变为溶液中均相成核。均相成核使膜的沉积效率下降，即使 HAP 颗粒能够附着在钛电极表面，也会使膜疏松多孔，涂层与基体的结合力差。如果当阴极沉积较短时间后就关断电源一定时间，则可以使得钙、磷离子充分扩散，电极表面的浓度得以回升。则在下次阴极导通时就能尽量避免以上所说的浓差极化和随之而来的膜层疏松现象，多次重复这一过程就形成了所谓的脉冲沉积。

采用脉冲沉积，如果电位过高，极化现象可能在一段阴极导通时间内比较严重，对沉积也不利。实际上，当高电位脉冲沉积时，溶液中发现有较多的 HAP 粉末，可能是由于极化过于强烈，造成均相成核，还有膜层疏松脱落。因此，要获得较好质

量的涂层, 恰当的通/断时间比以及合理的阴极工作电位是十分必要的。

3 结论

1) 与恒电位沉积相比较, 脉冲沉积更加有利于 HAP 的生长, 沉积的量和结晶度更高, 涂层结合力增强。

2) 当导通时间一定时, 随着关断时间的增加, 羟基磷灰石的衍射强度先增加后减少, 当导通时间为 5 s, 关断时间为 2 s 时, 涂层结构致密, 晶体相互交织, 结合紧密。

3) 在较低电位(-0.6 V 和-0.8 V)下, 随着电位的升高, 产物膜对应于 HAP(002)晶面的衍射峰强度增高, 说明结晶的取向性增强, 其它晶面的峰则基本没有太大的变化; 沉积电位过高, 达到-1.0 V 时, 涂层易脱落。

4) 羟基磷灰石与钛基体间有较大结合力的最佳条件为通断时间比为 5/2, 脉冲工作电位为-0.6 V, pH 值为 5.5, 温度为 60 °C。

REFERENCES

[1] 俞耀庭, 张兴栋. 生物医学材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.
YU Yaoting, ZHANG Xirong. Biological and Medical Materials[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000.

[2] Lopatin C M. Hydroxyapatite powders and thin films prepared by a sol-gel technique[J]. Thin Solid Films, 1998, 326(2): 227-236.

[3] Zhitomirsky I. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite[J]. Journal of Materials Science Materials in Medicine, 1997, 8(4): 213-220.

[4] Ong J L. Post-deposition heat treatments for ion beam sputter deposited calcium phosphate coatings[J]. Biomaterials, 1994, 15(15): 337-346.

[5] Ellies L G. Crystallographic changes in calcium phosphates during plasma spraying[J]. Biomaterials, 1992, 13(5): 313-321.

[6] 赵中伟, 李洪桂. 电化学沉积生物陶瓷新方法[J]. 稀有金属与硬质合金, 2002, 30(1): 6-8.
ZHAO Zhongwei, LI Honggui. New method for electrochemical deposition of bioceramic coatings[J]. Rare Metals and Cemented Carbides Mar, 2002, 30(1): 6-8.

[7] 向国朴. 脉冲电镀的理论与应用[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1989.
XIANG Guopu. Theory and Application of Pulse Plating[M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Press, 1989.

[8] ZHAO Zhongwei, ZHANG Gang, HUO Guangsheng. Preparation of calcium phosphate coating on pure titanium substrate by electrodeposition method[J]. Journal of Central South University of Technology (English Edition), 2004, 11(2): 147-151.

[9] Kuo M C, Yen S K. The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature[J]. Mater Sci Eng, 2002, 20(1-2): 153-160.

[10] HAN Yong, XU Kerwei. Morphology and composition of hydroxyapatite coatings prepared by hydrothermal treatment on electrodeposited brushite coatings[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1999, 10: 243-248.

[11] Ban S, Maruno S. Deposition of calcium phosphate on titanium by electrochemical process in simulated body fluid[J]. J Appl Phys, 1993, 32(15): 1577-1580.

[12] Redepending J, Schlessinger T. Characterization of electrolytically prepared brushite and hydroxyapatite coatings on orthopedic alloys[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1996, 30: 287-294.

[13] Dasarathy H, Riley C. Hydroxyapatite/metal composition coatings formed by electrocodeposition[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1996, 31: 81-89.

[14] 胡皓冰, 林昌健. 电化学沉积制备有机高聚物/钙磷复合陶瓷膜层—I XRD、SEM 表征及生物活性研究[J]. 生物医学工程杂志, 2003, 20(1): 4-7.
HU Haobing, LIN Changjian. An investigation of HAP/organic polymer composite coatings prepared by electrochemical codeposition technique[J]. J Biomed Eng, 2003, 20(1): 4-7.

[15] 张刚. 阴极电沉积法在钛表面制备生物陶瓷涂层的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.
ZHANG Guang. Study of Preparation of HAP on Ti by Cathode Electrodeposition[D]. Changsha: Central South University, 2004.

[16] 李洪桂. 冶金原理[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002.
LI Honggui. Metallurgical Theory[M]. Changsha: Central South University Press, 2002.

(编辑 李艳红)