

电泳沉积法制备 HA/TiO₂ 复合涂层

张国光, 刘婷, 李琴, 曹经倩, 刘长虹

(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。采用电泳沉积方法在钛合金基体上制备了 HA/TiO₂ 生物陶瓷涂层。将 HA 和 TiO₂ 粉末分散到正丁醇溶液中, 再加入三乙醇胺, 通过 zeta 电位确定了稳定的悬浮液中三乙醇胺和 HA/TiO₂ 的含量。研究了沉积电压和电泳时间对 HA/TiO₂ 涂层形貌和沉积量的影响。制得均匀致密涂层的适宜电压范围为 250~350V。研究表明: 由于电场强度随沉积时间改变, HA/TiO₂ 沉积量随着沉积时间的增加表现出 2 段沉积速率不同的线性增长。

[关键词] 电泳沉积; 羟基磷灰石; TiO₂; ζ 电位

[中图分类号] TG174.453; TQ151.7

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)02-0018-03

Fabrication of HA/TiO₂ Composite Coating by Electrophoretic Deposition

ZHANG Guo-guang, LIU Ting, LI Qin, CAO Jing-qian, LIU Chang-hong

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

[Abstract] Hydroxyapatite is one of the most hopeful biomedical materials. Hydroxyapatite/titania (HA/TiO₂) composite coatings on the Ti6Al4V alloy were obtained by electrophoretic deposition process. Zeta potential was used to determine the content of triethanolamine and HA/TiO₂ particles in the stable butyl alcohol suspension. The effect of the deposition voltage and the deposition time on the macrostructure and the deposit yields of HA/TiO₂ composite coating were studied. The appropriate deposition voltage for fabricating a uniform and dense coating was in the range of 250-350V. The results indicate that the influence of deposition time on the electric field strength give rise to a two linear deposit weight gaining stage.

[Key words] Electrophoretic deposition; HA; TiO₂; ζ potential

0 引言

羟基磷灰石 (hydroxyapatite, 简称 HA) 的分子式为 Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, 是人体和动物骨骼及牙齿的主要无机成分, 能诱发新骨生长, 具有良好的生物活性和生物相容性, 因而成为广泛应用的植骨代用品^[1-2]。通常将 HA 涂覆到金属材料 (Ti、Ti 合金或不锈钢) 上来优化两种材料的力学性能和生物活性。电泳沉积 (electrophoretic deposition, 简称 EPD) 是电泳和沉积 2 个过程的联合, 是荷电的固体微粒在电场作用下发生定向移动并在电极表面形成沉积层的过程。因其操作简便、可在复杂形状物体表面制备涂层等优点, EPD 法也被用来在金属基体上制备 HA 涂层^[3-5]。

HA 生物陶瓷与金属是两类不同性质的材料, 两者间的结合力较差, 因此人们主要从金属基体前处理^[6-7]和制备 HA/TiO₂ 或 HA/Ti 复合涂层^[8-10]方面入手来提高 HA 与金属基体的结合

力。

本文利用电泳沉积技术, 在 Ti-6Al-4V 基体上制备 HA/TiO₂ 复合涂层, 探讨了沉积时间对沉积量和涂层形貌的影响。

1 试验

1.1 钛合金表面预处理

Ti-6Al-4V 钛合金板加工成 50mm × 10mm × 2mm 大小的样品, 用水磨砂纸由粗到细 (320[#] → 500[#] → 800[#] → 1 200[#]) 打磨到表面无划痕。对打磨好的钛合金板进行除油预处理, 然后在室温下用去离子水清洗, 最后用丙酮超声清洗、晾干待用。

1.2 HA/TiO₂ 粉体的制备

以冰醋酸为螯合剂, 浓盐酸为稳定剂和催化剂, 无水乙醇作为溶剂。将钛酸四丁酯按酯醇摩尔比 1:10 溶于乙醇, 不停搅拌使其充分反应, 再将羟基磷灰石粉末 (羟基磷灰石与二氧化钛的质量比为 1:2) 加入反应液中, 并充分搅拌, 得到湿凝胶, 室温放置 48h。将所形成的凝胶放入干燥箱中, 60℃ 恒温干燥后放入马弗炉中, 在 600℃ 保温 2h 后随炉冷却到室温, 用 Bruke D8 X 射线衍射分析仪对制备的粉体进行结构分析。

1.3 HA/TiO₂ 悬浮液配制

将 TiO₂/HA 粉末分散到一定量的正丁醇溶液中, 然后加入三乙醇胺, 采用 Zeta probe (Colloidal Dynamics, USA) 测量悬浮

[收稿日期] 2007-12-03

[基金项目] 国家自然科学基金资助 (50672100); 江西省教育厅科技项目资助 ([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: 功能陶瓷。

液中 TiO_2/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。

1.4 HA/TiO_2 复合涂层的制备

将预处理后的 Ti-6Al-4V 作为阴极, 不锈钢作为阳极, 电极间距离为 3cm, 使用 JY600C 电泳仪进行电泳沉积。试验中通过改变电泳沉积过程中的电压、沉积时间等因素来控制 HA/TiO_2 生物陶瓷涂层的沉积效果。沉积后的样品在 450°C 下烧结 1h 后冷却到室温。采用 Quanta200 环境扫描电镜对钛合金基体上沉积的 TiO_2/HA 复合涂层形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 HA/TiO_2 的物相分析

干凝胶经 600°C 烧结 2h 后冷却到室温, 粉体的 XRD 谱图如图 1 所示。图 1 中 T 代表锐钛矿型 TiO_2 的衍射峰, H 代表 HA 衍射峰。将图 1 与标准的 HA 和锐钛矿型 TiO_2 峰进行比较后, 可知在试验条件下, HA 和 TiO_2 未发生反应, 没有第 3 相生成。

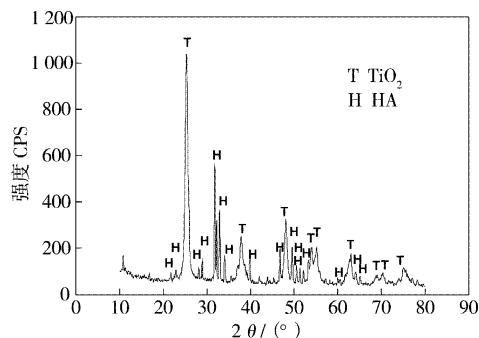


图 1 HA/TiO_2 在 600°C 煅烧的 XRD 图谱

Figure 1 XRD pattern of HA/TiO_2 calcined at 600°C

2.2 悬浮液中 HA/TiO_2 粉体用量的确定

根据 Stern 的双电层理论, 液体中的胶体粒子表面存在双电层结构。若颗粒带有某种电荷 (如正电荷), 其表面就会吸附相反的电荷 (即负电荷) 而排斥相同的电荷, 反号离子和同号离子在固体微粒周围形成了浓度梯度分布, 构成吸附层和扩散层 (双电层)。实验所测的 ζ 电位是固液相发生相对移动时, 在吸附层外侧与分散介质之间的电位差。胶粒带电越多, ζ 电位绝对值越大, 扩散层中的反离子越多, 扩散层越厚, 粒子之间静电排斥力越大, 体系越稳定。当 ζ 电位为零时, 胶粒表面为中性, 易团聚而沉降。因此, 控制颗粒表面的带电情况是控制悬浮体系稳定性的关键。

取 250mL 的正丁醇溶液, 逐渐加入 HA/TiO_2 粉体, 充分搅拌后, 可测得不同含量的 HA/TiO_2 粉体与 ζ 电位的关系, 如图 2 所示。

由图 2 可见, 随着 HA/TiO_2 粉体添加量的增加, 体系的 ζ 电位上升。在 HA/TiO_2 粉体添加量为 1.5g 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的含量, ζ 电位缓慢下降。

2.3 三乙醇胺含量的确定

三乙醇胺的空间位阻较大, 导电率较低, 黏度大。HA、 TiO_2

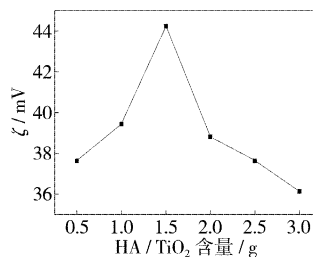


图 2 ζ 电位和 HA/TiO_2 固含量的关系

Figure 2 ζ potential vs HA/TiO_2 content

等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。

在 250mL 正丁醇溶剂中加入 1.5g HA/TiO_2 粉体, 搅拌后逐量加入三乙醇胺, 三乙醇胺含量变化与 ζ 电位和电导率的关系见图 3。可知, 三乙醇胺加入后对体系的电导率影响不大, 但随着三乙醇胺含量增加, 体系 zeta 电位先增加, 当加入的三乙醇胺为 1.5mL 时, 体系的 ζ 电位达到最大, 为 49.77mV。继续增加三乙醇胺的含量, ζ 电位缓慢降低。

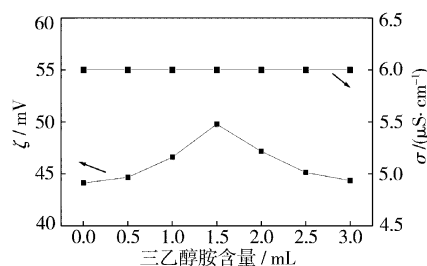


图 3 三乙醇胺含量与 ζ 电位和电导率的关系

Figure 3 Effects of triethanolamine content

on ζ potential and conductivity of suspension

2.4 电压对 HA/TiO_2 涂层的影响

采用恒电压电泳沉积方法, 以钛合金试样作为阴极, 以不锈钢板作为阳极, 浸入到 250mL 正丁醇 + 1.5mL 三乙醇胺 + 1.5g HA/TiO_2 悬浮体系中, 固定沉积时间为 1min, 施加电压分别为 50、100、150、200、250、300、350、400V, 所得 HA/TiO_2 涂层的形貌如图 4 所示。试验过程中, 随着直流电压的增大, 沉积速度加快, 涂层疏松, 结合较差。对特定的体系, 电泳沉积有适宜的电压范围, 超过适宜的电压范围后, 成膜质量反而下降。上述条件下, 制得均匀致密涂层的适宜电压范围为 250 ~ 350V。

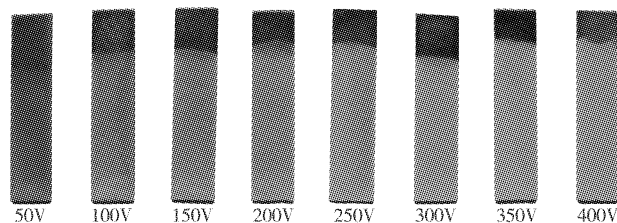


图 4 不同电压下沉积的 HA/TiO_2 涂层外观

Figure 4 Appearance of HA/TiO_2 films deposited at different voltage

2.5 HA/TiO_2 复合涂层的 SEM 分析

在恒定电压为 300V、沉积时间不同的条件下, 制备的 HA/TiO_2 薄膜样品经 450°C 烧结 1h 后的表面形貌见图 5。沉积 1min 的薄膜表面有许多凸出的 HA 大颗粒, 与基体结合差, 沉积

3min 的表面 HA 大颗粒镶嵌到膜层中,沉积 4min 的表面起伏较为明显,HA 大颗粒已基本包裹在膜层中,随着沉积时间的继续延长,薄膜表面变得均匀平整。由图 5 可见,沉积 4min 前后,HA/TiO₂ 膜层表面形貌差别明显。

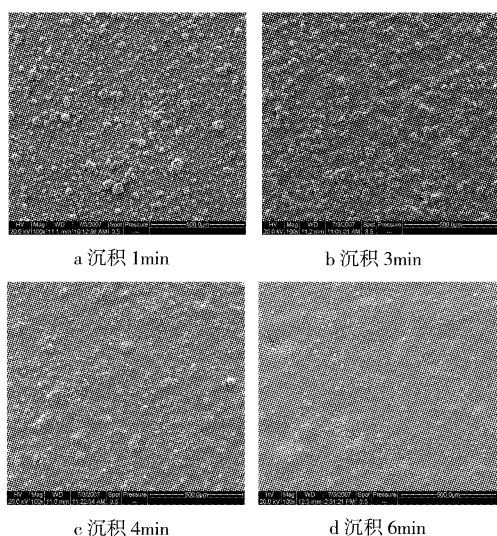


图 5 HA/TiO₂ 薄膜的 SEM 图

Figure 5 SEM images of HA/TiO₂ films

2.6 电泳沉积时间对沉积量的影响

恒定电压 300V 条件下,电泳沉积时间与沉积量的关系如图 6 所示。

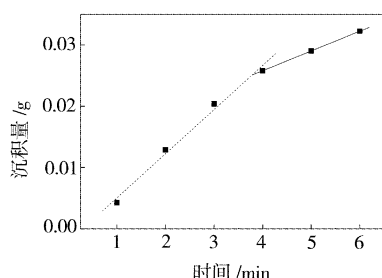


图 6 HA/TiO₂ 电泳沉积量与沉积时间的关系

Figure 6 HA/TiO₂ yields versus deposition time

可见,沉积量随电泳时间增加而增加。沉积量随沉积时间的变化可以近似用 2 个线性区间表示(图中虚线和实线)。卢立柱考虑悬浮液中的电场强度随沉积层电阻的增加而下降,得到沉积量 w 与时间 t 的关系^[11]:

$$w = \frac{k_0 \sigma S}{\nu} \left[\sqrt{R_s^2 + 4kt} - R_s \ln \left(\sqrt{R_s^2 + 4kt} \right) + R_s \ln(2R_s) - R_s \right] \quad (3)$$

式中, ν 为粒子体积, σ 为粒子电导率, S 为电极面积, R_s 为悬浮液电阻, k 和 k_0 为常数。该理论模型中沉积量与沉积时间是复杂的非线性关系。悬浮粒子受到的电场力是悬浮颗粒定向迁移的驱动力,电场强度大,沉积速率(w/t)也快。沉积初期,悬浮粒子是沉积在金属电极上,但是当电极表面上沉积层覆盖到一定程度后,继续延长沉积时间,沉积将在沉积层上进行。很明显,在金属基体与沉积层材料的物理化学性质有很大区别的情况下,在金属电极、部分覆盖了沉积层的金属电极和在沉积层

上进行沉积的机理和动力学是不同的。

HA/TiO₂ 的导电性能远小于 Ti-6Al-4V,由于 HA/TiO₂ 涂层大的电阻,在电极间保持恒电压条件下,沉积层逐渐变厚,其电阻相应增加,当金属电极上的 HA/TiO₂ 涂层完全导通后,加在悬浮液上的电场强度将有明显变化,从而使沉积速度发生明显改变。结合图 5,我们认为随着沉积时间的增加,在 4min 前后 Ti-6Al-4V 电极上覆盖的 HA/TiO₂ 表面形貌发生了明显的变化,导致悬浮液中电场强度出现了较大变化,从而沉积量随沉积时间出现 2 个沉积速率不同的区间。鉴于电泳沉积包含电泳和沉积 2 个过程,因此影响沉积量的因素也较复杂,这方面尚需更深入的研究。

3 结 论

通过 ζ 电位的测量,确定了稳定的 HA/TiO₂ 悬浮体系。电泳沉积时间改变了 HA/TiO₂ 在 Ti-6Al-4V 电极表面的覆盖程度,使得 HA/TiO₂ 沉积量随着沉积时间的延长表现出 2 段沉积速率不同的线性增长。

[参 考 文 献]

- [1] Dasarathy H, Riley C, Coble H D. Analysis of apatite deposits on substrates [J]. J Biomedical Materials Research, 1993, (27): 477-482
- [2] Currey J. Biomaterials; sacrificial bonds heal bone [J]. Nature, 2001, (414): 699-708
- [3] Yildirim O S, Aksakal B, Celika H, et al. An investigation of the effects of hydroxyapatite coatings on the fixation strength of cortical screws [J]. Medical Engineering & Physics, 2005, (27): 221-228
- [4] 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
- [5] Boon Sing Ng, Ingegerd Annergren, Andrew M Soutar, et al. Characterisation of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement [J]. Biomaterials, 2005, (26): 1 087-1 095
- [6] Hae-Won Kim, Young-Hag Koh, Long-Hao Li, et al. Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method [J]. Biomaterials, 2004, (25): 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): 4 406-4 413
- [8] Rafal Tomaszek, Lech Pawlowski, Léon Gengembre, et al. Microstructure of suspension plasma sprayed multilayer coatings of hydroxyapatite and titanium oxide [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, (201): 7 432-7 440
- [9] 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
- [10] 康健强,吴惠敏,李卫东,等.电化学方法制备生物活性陶瓷[J].电镀与精饰,2004,26(1):18-22
- [11] 卢立柱,胡湖生,谢慧琴,等.电泳沉积法制备固体电解质薄膜的沉积速率和沉积机理[J].化工冶金,1998,19(2):97-103