

# 电沉积生物活性陶瓷涂层技术

## Bioactive Ceramic Coatings Prepared by Electrodeposition

韩庆荣, 陈晓明

(武汉理工大学生物材料与工程研究中心, 武汉 430070)

HAN Qing-rong, CHEN Xiao-ming

(Biomedical Materials and Engineering Research Center of

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**摘要:** 介绍了电沉积法 (包括电泳沉积 EPD 和电化学沉积 ECD) 在 Ti 或 Ti 合金基体上制备生物活性陶瓷涂层 HAP 的制备工艺, 评述了电沉积的主要控制参数, 总结了该技术的特点并展望了其应用前景。

**关键词:** 电沉积; 生物陶瓷涂层; 制备工艺; 控制参数

**中图分类号:** TQ174    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381 (2001) 03-0045-04

**Abstract:** This paper introduces the preparation methods of bioactive ceramic coatings on Ti or titanium alloy by electrodeposition including electrophoretic deposition (EPD) and electrochemical deposition (ECD), reviews the main controlled parameters. The merits and application prospects of this technique are also presented.

**Key words:** electrodeposition; bioactive ceramic coating; preparation method; controlled parameters

在人体康复工程中, 作为承载较大应力的人骨替代植入材料, 不仅要有与骨组织良好的结合能力, 而且还要具有高的断裂韧性。然而, 不论是目前广泛使用的生物活性陶瓷, 还是具有一定生物相容性的金属, 都不能同时满足这两方面的要求。陶瓷的断裂韧性较差, 其  $K_{IC}$  值低于人骨或牙<sup>[1]</sup>; 此外至今还未发现有一种金属具有能与骨组织直接相结合的能力<sup>[2]</sup>。因而使它们在临床中的应用受到很大的限制。目前解决这一问题的方法是在韧性好的金属上涂覆生物陶瓷涂层, 以使其不仅具有好的韧性, 而且具有优良的骨结合能力<sup>[3~5]</sup>。

近期较为成熟的技术是采用等离子喷涂法, 在钛或其合金上涂覆 HAP 涂层。但所制生物活性陶瓷涂层往往含有可溶性熔融相, 因而植入人体后, 在较短时间内即发生降解, 从而降低了植入材料与周围活组织及金属基体与涂层的结合强度<sup>[6,7]</sup>; 其次, 等离子喷涂技术是一线性工艺, 不能用于在多孔表面制备均匀涂层; 同时, 由于喷涂过程中温度极高, 在一定程度上改变了涂层的结构和性能; 此外, 从经济角度考虑, 等离子喷涂涂层成本较高。

电沉积技术在一定程度上克服了等离子喷涂技术等方法存在的不足, 近年来越来越引起各国科学家的广泛兴趣。该技术在制备金属-陶瓷复合材料方面有广阔的应用前景。本工作对在金属 Ti 或其合金上采用电沉积法制备生物陶瓷涂层的工艺、主要控制参

数等进行分析和总结。

## 1 制备工艺

### 1.1 前处理工艺

为了减少基片表面的污染物、改善基片表面的物理和化学特性、激活基片表面以增加成核活性<sup>[8]</sup>, 增强基体与涂层的结合强度, 在电沉积之前, 需对基体金属表面进行处理。处理方法分为: 化学处理、机械抛光和电解抛光。

#### 1.1.1 化学处理

用 0.1M 的 HF 和 HNO<sub>3</sub> 以 1:1 制成混合溶液, 将基体浸入该溶液 10s 后取出, 分别在蒸馏水、丙酮中超声波清洗后, 将基体浸泡在分析纯丙酮溶液中待用<sup>[9]</sup>。

#### 1.1.2 机械抛光

用金相砂纸、抛光膏, 机械或手工抛光, 然后经酸洗、超声波清洗、二次蒸馏水清洗, 除去表面污物、油物, 烘干后待用。

#### 1.1.3 电解抛光<sup>[10]</sup>

以 Ti 或其合金基体为阳极、Pb 为阴极, 浸入电解抛光液中进行电解处理。电解抛光液一般采用 50% ~ 60% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 20% ~ 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 15% ~ 20% H<sub>2</sub>O, 处理温度为 50 ~ 60 °C, 电压为 6 ~ 8V, 处理时间约为 10min。

按以上工艺条件将 Ti 或其合金基体电解抛光后, 用二次蒸馏水清洗三次后直接进入镀槽。

## 1.2 电沉积工艺

根据电解液的组成和性质, 电沉积可分为电泳沉积 (EPD) 和电化学沉积 (ECD)。电泳沉积, 其电解液为悬浮液, 沉积主要是物理过程; 而对于电化学沉积, 电解液为溶液, 沉积时主要发生的是化学反应。二者实验装置相同, 其装置示意图如图 1 所示。

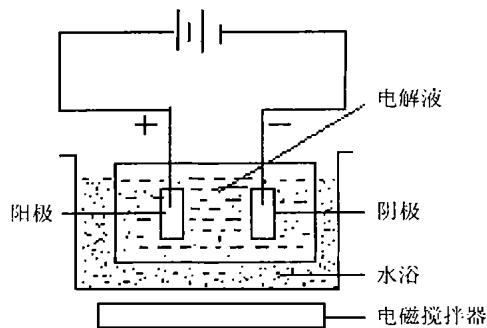


图 1 电沉积实验装置图

Fig. 1 Sketch of electrodeposition installation

### 1.2.1 电泳沉积

电泳沉积 (EPD) 是指电泳和沉积两个过程的综合。电泳是指在外加电场的作用下, 胶体粒子在分散介质中作定向移动的现象, 胶粒聚沉成较密集的质团即沉积。电泳沉积的基本原理: 由于胶体粒子是带电的, 在电场作用下必发生定向移动, 根据 DLVO 理论, 电解质浓度的增加可诱发胶体体系的聚沉, 外电场的作用可使电极附近电解质浓度增加, 其结果相当于降低了电极附近的  $\xi$ -电位, 从而使粒子在作为电极的试样表面发生絮凝。根据所制悬浮液的组成, 有两种方法: 一种方法是: 将 Pb 作为阴极, 金属基板作为阳极, 两者保持一定距离浸入含有涂层材料成分 (如硝酸钙  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  和磷酸三甲脂  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}]$  的醇盐溶液中, 通直流电, 采用不同的电场强度、不同的沉积时间, 就可以得到致密或多孔、厚度各异的涂层<sup>[11]</sup>。另一种方法是: 将 HAP 粉末分散于 NaCl 溶液中制成悬浮液, 加入一电解槽中, 以 Ti 或其合金为阴极、石墨棒为阳极, 在阴极电位为  $-1.3 \sim -1.5\text{V}$ , 沉积温度为  $25 \sim 65^\circ\text{C}$  的条件下制备 HAP 涂层。通过改变阴极电位和沉积温度, 片状晶粒的尺寸可由  $2\mu\text{m}$  变为  $40\mu\text{m}$ , 微孔尺寸可由  $2\mu\text{m}$  变为  $50\mu\text{m}$ <sup>[12]</sup>。

电泳沉积一般不能直接使涂层与基体产生牢固的结合, 通常沉积后还需进行后续热处理以强化结合。对于电泳沉积涂层, 常用烧结处理: 在管式炉中, 氩气氛保护下进行烧结, 烧结温度为  $875 \sim 1000^\circ\text{C}$ , 保温时间为 1h, 升温速度控制在  $100^\circ\text{C}/\text{h}$ , 降温速度控

制在  $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 。

### 1.2.2 电化学沉积

根据陶瓷涂层的组成和性能, 可选择水溶液或非水溶液体系进行电沉积, 有阴极沉积和阳极沉积两种。制备 HAP 生物陶瓷涂层采用阴极沉积法: 把待沉积的阴离子和阳离子溶解到水溶液或非水溶液中, 同时在溶液中加入含有易于还原的某些分子或原子团, 在一定的温度、浓度和溶液的 pH 值等实验条件下, 控制阴极电流和电压, 就可在基体表面沉积出生物陶瓷涂层。其原理为: 在阴极上电沉积磷酸钙是一个成核与生长过程, 一般说来, 一旦其过饱和度超过了这些化合物所需要的临界过饱和度时, 在阴极即形成磷酸钙。在电沉积过程中, 由于电解使得阴极附近电解液的 pH 值增大, 从而使过饱和度上升使得磷酸钙得以在阴极表面沉积。

为了获得 HAP 镀层, 选用 Ca, P 系统的溶液, 目前采用的电解液组成为由  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  溶于 1M NaCl (或 KCl) 溶液中<sup>[13]</sup> 或为  $0.4 \sim 0.8\text{M}$   $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  和  $0.025 \sim 0.05\text{M}$   $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  的混合溶液制成<sup>[14]</sup>。

为了防止  $\text{H}^+$  在阴极基体上发生电解而影响沉积过程, 通常在电解液中加入 30% ~ 50% 的乙醇, 加入乙醇同时还起到增加电解液的电阻以降低电流密度的作用。

采用电化学沉积所制得的涂层往往是 HAP 的前驱体, 应在一定的实验条件下进行后续处理, 如在高压釜中进行水热合成或在真空炉中进行烧结处理<sup>[15]</sup>。对于水热处理: 一般在高压釜中进行, 处理温度在  $110 \sim 200^\circ\text{C}$  (相应压力为  $0.4 \sim 2.5\text{MPa}$ ), 处理时间为  $4 \sim 8\text{h}$ ; 烧结处理: 待涂层在  $40^\circ\text{C}$  完全干燥后置于真空炉中, 处理温度为  $1000 \pm 50^\circ\text{C}$ , 保温 2h, 升温速度控制在  $60^\circ\text{C}/\text{h}$ , 降温速度为  $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 。

## 2 主要控制参数

### 2.1 电泳沉积

电泳沉积是电化学过程, 粉浆性能、电场强度及分布、沉积时间等因素均影响沉积涂层的厚度、密度和形貌<sup>[16]</sup>。

#### 2.1.1 粉浆性能

制备分散均匀、稳定的悬浮液及控制粉末的带电特性是电泳沉积的关键。将 HAP 粉末分散于电解质溶液 (如 NaCl 溶液) 中, 如果 HAP 粉末太细, 将导致粉末漂浮, 电泳沉积疏松; 如粒子太粗, 粒子沉降速度太快, 电泳过程难于进行。为了保持颗粒悬浮稳定, 在电沉积过程中施加轻微搅拌。粉末的带电特性一般通过调节溶液的 pH 值来加以控制。研究表明,

颗粒的平均直径为  $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$  较为适宜, 粉浆浓度以  $50 \sim 100\text{g/L}$  为宜, pH 值控制在 4.4 左右。

### 2.1.2 电场强度

在其他条件一定时, 电场强度与电压成正比。电场强度过低, 电沉积速度过慢, 在搅拌下甚至不能沉积; 电场强度过大, 即电压过高时, 在水溶液体系中, 水易发生电解, 导致试样 (阴极) 表面产生气泡 ( $\text{H}_2$ ), 使涂层不致密; 在非水溶液中, 电压过高, 电流密度会很大, 试样表面易发热而出现烧焦现象, 通常电场强度约为  $30\text{V/cm}$  为宜。

### 2.1.3 沉积时间

据文献<sup>[17]</sup>报道, 涂层的厚度与沉积时间成典型的抛物线关系, 其理论公式为:

$$\sigma = \delta \cdot S \cdot (R_s^2 + 4Kt)^{1/2} / 2$$

其中:  $\sigma$  为涂层的厚度;  $S$  为电极面积;  $\delta$  为沉积层电导率;  $R_s$  为粉浆电阻。

在其他条件一定时,  $K$  为常数。随着沉积时间的延长,  $\sigma$  的增加逐渐变缓, 因而一味的延长沉积时间, 并非为增加涂层厚度的有效途径, 相反, 沉积时间过长, 水会不同程度的电解, 使涂层疏松。常用沉积时间约为  $20 \sim 50\text{s}$ 。

## 2.2 电化学沉积

在电化学沉积过程中, 通过控制电流、电压、溶液的 pH 值、温度和浓度等实验参数, 可控制沉积层的厚度、化学组成、结构和空隙率等<sup>[18]</sup>。

### 2.2.1 电解液的 pH 值

能否得到 HAP 涂层, 与 pH 值关系甚大<sup>[13]</sup>。pH 值较小时, 则  $\text{H}^+$  浓度较大, 使  $\text{H}_2\text{O}$  的分解电压降低, 致使在作为阴极的基片上有  $\text{H}_2$  析出, 影响磷酸盐的生成, 从而很难沉积出磷酸盐涂层或沉积出的涂层含有较多气孔, 结构疏松; 当  $\text{pH} < 2.8$  时, 磷酸根以  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  的形式存在, 二者的活性相近, 难于发生电化学反应, 不利于 HAP 的生成; 当  $\text{pH} = 3.5$  时, 磷酸根以  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$  (可溶的离子状态) 的形式存在, 最有利于电化学反应的进行; 在  $\text{pH} > 4.5$  时, 磷酸根以  $[\text{HPO}_4]^{2-}$  和  $[\text{PO}_4]^{3-}$  的形式存在, 在电解液中以沉淀物形式存在, 不利于电化学沉积的进行。因而, pH 值在  $3.5 \sim 4.5$  为宜。

### 2.2.2 电压及电流密度

在电化学沉积过程中, 由于电极的边缘效应 (试样周边电场强度较中间大) 较为明显<sup>[1]</sup>, 当电压过低时, 电化学沉积只能在试样边缘发生。为了解决边缘效应, 一方面是改进电极的设计, 将试样边缘进行遮挡以屏蔽一部分电场; 另一方面是适当提高电压, 以减少试样边缘和中间的电场差, 从而削弱边缘效应。

但电压过高, 又会出现同电泳沉积一样的问题, 通常电压约为  $15 \sim 30\text{V}$  为宜。

电流密度越大, 电沉积速度越快, 但不易获得致密涂层。通常采用在电解液中加入有机溶剂 (如乙醇) 的方法, 改变电解液的电阻, 从而达到改变电流密度的目的。这也是配合提高电压以解决边缘效应的有效方法。通常电流密度约为:  $80 \sim 100\text{mA/cm}^2$ 。

### 2.2.3 沉积时间

沉积时间可根据所需沉积膜的厚度, 结合电解液的浓度、电流密度而定。一般沉积时间可由十几秒到数百秒。当涂层沉积到一定厚度时, 再要增加厚度很困难, 而此时再增加电压和延长时间则易导致电解液中的  $\text{H}_2\text{O}$  发生电解而产生  $\text{H}_2$ , 影响磷酸盐的成核或试样表面出现气泡而使涂层不致密。加入乙醇可抑制这一过程的发生<sup>[1]</sup>。

## 3 电沉积的特点

电沉积具有其它方法不可比拟的优点: (1) 电沉积是在低温镀液中的, 因而涂层内不存在残余热应力的问题, 避免了高温喷涂引起的相变和脆裂, 有利于增强基底与镀层之间的结合力; (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; (3) 通过控制电流、电压、溶液的 pH 值能控制镀层的厚度、化学组成、结构和孔隙率; (4) 电沉积所需设备投资少, 原料利用率高, 生产成本低, 工艺简单, 易于操作, 既可连续生产, 又可间歇操作; (5) 电沉积时可连续进料, 料液可循环使用, 无污染物排出。

但电沉积的反应机理还不太清除, 有待于进一步研究; 由于存在明显的边缘效应, 对电极的要求较高; 在水溶液中得到的沉积层较厚, 容易聚集成较大颗粒; 而且, 由于水易被电解而放出氢气, 使涂层结构疏松。此外, 所得涂层往往要进行热处理, 为使涂层与基体能紧密结合, 要对涂层进行优化设计, 即要设计好电解液的组成。

## 4 展望

现代医学的发展, 对人骨替代材料的要求越来越高。从发展趋势来看, 金属基生物活性陶瓷涂层是较有前途的一种骨替换材料。电沉积技术开辟了制备该种复合材料的新途径, 但研究还有待于深入。对于电泳沉积, 要解决制粉及分散技术的制约; 对于电化学沉积, 亟待解决的是如何防止边缘效应及如何尽可能避免电解液中的水电解等问题。我们深信, 随着沉积工艺的不断改进和反应机理的深入研究, 其应用范围

将不断扩大, 最将实现实用化和产业化。

### 参考文献

- [1] JIM-SHONG CHEN, et al. J of mater Sci: mater in Medicine, 1998 (9): 297-300.
- [2] C SITTING, et al. J of mater Sci mater in medicine, 1999 (10): 35-46.
- [3] Takatsuka K, et al. A new bioactive glass-ceramic as a coating material on titanium alloy [J]. J Appl Biomater, 1993(4): 317-329.
- [4] 林建龙, 葛曼珍, 杨辉等. 生物玻璃陶瓷与金属 Ti 的复合的研究 [C]. 1996 年中国材料研讨会: 生物及环境材料: 25.
- [5] S. Manion. Micro-observation and characterization of bonding between bone and HA-Glass-Titanium functionally gradient composite [J]. Biomaterials, 1991, 12 (3).
- [6] Thomas KA, et al. J Biomed Mater res, 1987, 21: 1395-1406.
- [7] Klein CPAT, et al. Plasma sprayed coating of tetracalcium phosphate, hydroxyapatite, and a-T CP on titanium alloy: an interfacial study [J]. J Biomed Mater res, 1991, 25: 53-65.
- [8] 袁安富, 王珉. 薄膜沉积中基片的清洗方法探讨 [J]. 材料发展与应用, 1999, 3 (3).
- [9] J P SCHRECKENBACH, G MARX. Characterization of anodic spark-converted titanium surfaces for biomedical application [J]. J of Mater Sci: Mater in Medicine, 1999 (10): 453-457.
- [10] 郑永锋. 不锈钢电镀 [J]. 电镀与环保, 1996, 4 (16): 6-7.
- [11] 程遼, 翁文剑, 葛曼珍. 生物陶瓷涂层 [J]. 材料科学与工程, 1998, 9: 8-12.
- [12] Yankee S J. Process for fabricating hydroxyapatite coating for biomedical applications [C]. Proceeding of the third national thermal spray conference, 1990: 433-438.
- [13] Redepinning J, et al. Characterization of electrolytically prepared brushite and hydroxyapatite coating on orthopedic alloys [J]. J Biomed. mater. Res., 1996, 30: 287-294.
- [14] M Shirkhanzadeh. Direct formation of nanophase hydroxyapatite on cathodically polarized electrodes [J]. J of Mater Sci: mater in medicine, 1998 (9): 67-72.
- [15] 黄立业, 憨勇, 徐可为. 电化学沉积-水热合成法制备羟基磷灰石生物涂层的工艺研究 [J]. 硅酸盐学报, 1998(3): 87-91.
- [16] Shirkhanzadeh M. Calcium phosphate coatings prepared by electrocrystallization from aqueous electrolytes [J]. J Mater Sci: Mater In Medicine, 1994 (5): 219-224.
- [17] 卢立柱, 胡湖生, 谢慧琴. 应用电泳沉积法制备固体电解质 (8YSZ) 薄膜 [J]. 功能材料, 1998, 29 (6).
- [18] Shirkhanzadeh M. Calcium phosphate coatings prepared by electrocrystallization from aqueous electrolytes [J]. J Mater Sci: Mater In Medicine, 1995 (6): 90-93.

基金项目: 高等教育骨干教师资助计划资助

收稿日期: 2000-03-13

作者简介: 韩庆荣 (1976-), 男, 湖北秭归人, 硕士研究生, 课题方向为生物活性陶瓷涂层的制备及其后续热处理的研究, 联系地址: 武汉理工大学生物材料与工程研究中心 (430070)。

本文编辑: 杨 雪

(上接第 36 页)

下材料的断裂是穿晶断裂和沿晶断裂的混合。可以明显看到在一个晶粒内的沿不同晶面进行的穿晶断裂的存在, 还可以看到沿径向的穿晶断裂和晶粒间的沿晶断裂(晶粒的拔出或剥落等)。正是这些作用使得裂纹扩展所需的能量增加了, 韧性得以提高。另外从断口形貌可以看出, 基于 Gelcasting 成型工艺的 GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 烧结体的缺陷很少, 且缺陷的尺寸很小。在这一基础上, 控制各向异性的晶粒生长, 改善烧结体的显微结构, 因而得到了具有较高强度和韧性、以及较高 Weibull 模数的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷。

### 3 结论

Gelcasting 成型工艺可以有效地减少和减小原始粉体中的团聚体, 也不会象干压或等静压那样造成坯体的密度和粒度的分布不均, 它可以大大改善坯体的强度和均匀性以及降低引入坯体的缺陷, 从而提高陶瓷材料的烧结效率和可靠性。利用二步气压烧结工艺可以有效地控制晶粒生长、缺陷形成, 改善烧结体的显微结构, 形成所谓的双峰分布, 最终使 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷材料的强度、韧性及可靠性得以提高。

### 参考文献

- [1] Jenney M A, Omatete O O. Method for Molding Ceramic Powders Using A Water-Based Gelcasting Process [P]. U S Pat, No5, 145, 908, Sep8, 1992.
- [2] 彭刚, 江尧忠. 氮气压力对氮化硅烧结行为的影响 [J]. 硅酸盐通报, 1997, (4).
- [3] Lange F F. Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability [J]. J Am Ceram Soc, 72 (1): 3-15, 1989.
- [4] 汤强. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷凝胶注模成型工艺的研究 [D]. [硕士学位论文] 北京: 清华大学, 1996.
- [5] Qiang Tang, et al. Coating of silicon nitride and its colloidal behavior [J]. J Mater Sci Lett 179: 1998 [J] 1239-1241.
- [6] Omatete O O, et al. Gelcasting-a new ceramic forming process [J]. Ceramic Bulletin, 1991, 70 (10): 1641-1649.
- [8] 杨金龙, 汤强, 谢志鹏, 黄勇. 陶瓷凝胶注模成型工艺的研究 [J]. 现代技术陶瓷, 1996, 17 (4) 增刊: 701-706.

基金项目: 九五国家 863 高新技术计划资助项目 (863-715-006-0100)

收稿日期: 1999-11-01

作者简介: 许兴利 (1965-), 男, 97 年在哈尔滨工业大学获得工学博士学位, 1997 年至 1999 年在清华大学材料科学与工程系博士后流动站从事研究工作, 参与国防科工委重点科研项目、国家 863 项目以及多个横向课题的研究工作, 联系地址: 清华大学断裂陶瓷学精细工艺国家重点实验室 (100084)。

本文编辑: 杨 雪