

超声电沉积碳/碳复合材料磷灰石涂层的工艺优化

Optimization of Process Parameters of Calcium Phosphate Coating on C/C Composites by Sonoelectrodeposition Technique

翟言强, 李克智, 李贺军, 刘 皓, 王 闯
(西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

ZH AI Yan-qiang, LI Ke-zhi, LI He-jun, LIU Hao, WANG Chuang
(School of Materials Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 通过声电沉积在碳/碳复合材料表面制备钙磷生物活性涂层, 采用 SEM(带 EDAX) 或 FE-SEM, XRD, FTIR 研究电解质浓度和初始 pH 值对钙磷生物活性涂层的形貌、结构和组成的影响, 并采用拉伸测试评价涂层与基体的结合力。结果表明: 随着电解质浓度的降低, 其组成由羟基磷灰石与磷酸三钙组成的混合涂层转变为含碳酸根的羟基磷灰石涂层, $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 和碳酸根的含量逐渐增加, 片状晶体颗粒减小。随着初始电解液 pH 值的升高, 涂层致密, 均为片状含碳酸根的羟基磷灰石, $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 呈增加的趋势, 片状晶体的厚度在 30~40nm 之间。涂层拉伸实验表明: 小电解质浓度时, 其涂层与基体的结合强度(5.62MPa) 大于高电解质浓度时涂层与基体的结合强度(3.85MPa)。

关键词: 碳/碳复合材料; 声电沉积; 生物活性涂层; 工艺优化

中图分类号: TB332; R318 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2007)04-0027-05

Abstract: Bioactive calcium phosphate coatings on carbon/carbon composites were prepared by a cathode sonoelectrodeposition technique. The effect of electrolyte concentration and pH of the electrodeposition solution on morphology, structure and composition of coating on carbon/carbon composites were investigated by SEM or FE-SEM, EDAX, FTIR and XRD method, and adhesion of coatings was also measured. The results showed that the plate-like crystals formed in high electrolyte concentration were identified to be $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ACP) and $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{HA})$. With the electrolyte concentration increasing, the precipitates formed be identified to be carbonate-containing $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{HA})$ only, the carbonate content and $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ of coating increased continuously, the size of as-deposit particles decreased. In the experimentation range of pH of the electrodeposition solution, the coating was a dense and plate-like carbonate-containing $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{HA})$. With the pH of the electrodeposition solution increasing, thickness of plate-like crystals decreased, a more compact nano-coating can be obtained. The adhesion(5.62MPa) in low electrolyte concentration was greater than that(3.85MPa) in high electrolyte concentration.

Key words: C/C composite; sonoelectrodeposition; bioactive coating; processing optimization

碳/碳复合材料不仅具有良好的生物相容性, 而且具有优异的力学性能, 特别是它的弹性模量与人骨相当, 是一种具有潜力的骨修复和替代生物材料^[1-4]。通过表面改性, 可在其表面构筑生物活性涂层, 不仅能促使植入体与骨组织间形成直接的化学键性结合, 有利于植入体早期稳定, 缩短手术后的愈合期^[5], 而且能减少碳颗粒的释放^[6], 避免对人体造成危害。

羟基磷灰石(HA)的化学性能及结构与人体骨组织中的磷酸钙无机盐极其相似, 不仅具有骨传导性, 还

具有良好的桥接作用^[6]。制备磷灰石生物活性涂层的方法很多^[7,8], 以等离子喷涂为代表的高温技术尽管有涂层制备时间短, 与基体结合力强等优点, 但由于其在表面多孔或者形状复杂的基体上得不到均匀的涂层, 而且由于制备过程中温度过高, 冷却时基体与涂层界面会存在很高的残余(热)应力, 影响涂层稳定性; 同时涂层结构的致密程度较低, 涂层在生物体液的腐蚀下, 易引起脱落; 最致命的缺点是造成 HA 的分解和相变, 导致 HA 生物活性下降, 在高温下很难对其结

构和组成进行有效控制。而一些低温技术如电泳沉积、电沉积、仿生等方法, 尽管处理温度较低, 保持了其涂层的生物活性, 但涂层与基体的界面结合力不强或者是涂层稳定性差。

将超声波引入电沉积-超声电沉积不仅保持了电沉积优点, 而且由于超声“空化效应”具有瞬时高温高压特性, 可以使析出的 H_2 快速逸出阴极, 避免阴极产生较高的过电位, 因此制备的涂层致密、均匀、与基体的结合力提高。超声电沉积受超声频率和功率、电沉积温度、电流密度、电解液的浓度、初始 pH 值、电沉积时间等诸多工艺参数的影响。这些因素不是独立的而是相辅相成、相互影响的, 因此研究工艺参数对钙磷相结构和组成的影响, 阐述其内在作用机制是优化工艺参数的重要依据。熊信柏等^[9-11]研究了超声阴极电沉积的原理、特征和动力学等问题。本工作通过研究电解质浓度和初始电解液的 pH 值对磷灰石涂层形成的影响, 优化其工艺条件, 以提高涂层与基体的结合强度以及涂层的稳定性。

1 实验

1.1 基体预处理

试样基体材料为 2D-CVI 碳/碳复合材料, 试样尺寸为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$, 试样表面分别用 400[#] 和 800[#] 砂纸打磨, 然后分别用自来水、丙酮、乙醇、蒸馏水超声清洗, 空气中干燥后备用。

1.2 实验方法

试样为阴极, 铂丝为阳极。超声输出频率为 25kHz, 超声装置输出功率为 100W。使用恒电流电源, 电流密度为 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 。氨水或硝酸调节溶液的初始 pH 值。采用恒温水浴循环控制 $T = 323\text{K}$, 控制范围为 $\pm 1\text{K}$ 。沉积时间为 120min (拉伸试样沉积 240min)。沉积后空气中晾干待测。

1.2.1 浓度的影响

电解液由不同浓度的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (均为分析纯试剂) 溶液组成, 其 $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.67$ 。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 浓度分别为 0.625×10^{-3} , 1.25×10^{-3} , 2.5×10^{-3} , 5.0×10^{-3} , $10 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。初始 pH 值为 5.0。

1.2.2 初始 pH 的影响

电解液由浓度为 $0.625 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液组成, 其 $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.67$ 。初始 pH 值分别为 5.5, 6.0, 6.5, 7.0, 7.4。

1.2.3 沉积所需最低 pH 值测定

分别配制不同浓度的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

混合溶液, 其组成 $n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.67$ 。在磁力搅拌下, 用 NaOH 溶液滴定, 直到溶液刚刚出现浑浊, 用酸度计测量此时的溶液 pH 值。

1.2.4 涂层结合强度的测定

采用粘接拉伸法检测涂层与基体的界面结合强度。将试样用环氧树脂粘接。采用 CMT7204 型电子万能试验机以 $0.2\text{mm}/\text{min}$ 的速率拉伸, 记下涂层脱离碳/碳基体时的拉伸力。平行试样为 5 个, 用平均值表示涂层结合强度。结合强度按 $\sigma = F/S$ 计算, 式中 F 为涂层断裂时最大拉力; S 为样品粘结面积。

1.3 分析测试

用 JSM 6700F 场发射扫描电镜或 JSM-6460 (带能谱 EDAX) 的扫描电镜, 观察表面形貌和进行元素扫描定量分析; 用 X'Pert PRO MPD X 射线衍射仪分析涂层晶体结构和相组成; 用 EQUINOX55 傅里叶红外光谱仪测定涂层中磷酸氢根、磷酸根和羟基的振动光谱; 用 pH S-25 型酸度计测定电解液的 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 电解质浓度的影响

2.1.1 涂层组成与结构

图 1 为不同电解质浓度, 碳/碳复合材料钙磷涂层的 FTIR 图。 $565, 603, 871, 1033\text{cm}^{-1}$ 为 PO_4^{3-} 振动吸收峰, 3435cm^{-1} 为 OH^- 振动吸收峰, 1637cm^{-1} 为吸附水的吸收峰, 1423cm^{-1} 为 CO_3^{2-} 振动吸收峰。从图 1 可以看出, 随着电解质浓度的降低, PO_4^{3-} , OH^- 和吸附水的吸收峰没有多大变化, 但 CO_3^{2-} 的振动吸收峰明显增强。表明涂层组成除磷灰石外还有碳酸根, 且随着电解质浓度的降低, 碳酸根的含量逐渐增加。含碳酸根的羟基磷灰石类似于骨组织无机盐的成分^[12], 说明低浓度有利于形成类骨羟基磷灰石涂层。

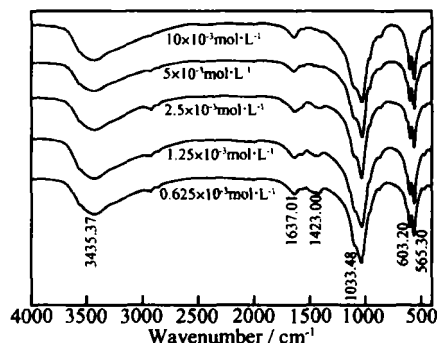


图 1 不同电解质浓度, 碳/碳复合材料钙磷涂层的 FTIR 图

Fig.1 FTIR spectra of calcium phosphate coating on C/C composites for various electrolyte concentration

图 2 为不同电解质浓度, 碳/碳复合材料钙磷涂层

的 XRD 图谱。可以看出,在 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 浓度为 $10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,涂层组成除羟基磷灰石外还有磷酸三钙。随着电解质浓度的降低,磷酸三钙含量减小,当 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 浓度为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时磷酸钙消失,涂层中只有羟基磷灰石。表明电解质浓度较小时有利于羟基磷灰石的形成。

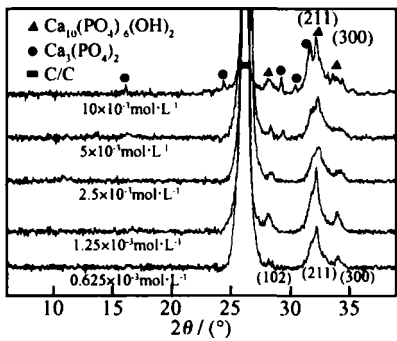


图 2 不同电解质浓度,碳/ 碳复合材料钙磷涂层的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of calcium phosphate coating on C/C composites for various electrolyte concentration

图 3 为不同电解质浓度下,用 EDAX 定量分析涂层元素含量的 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 比。可以看出,涂层的钙磷比随着电解液浓度的降低而升高。表明低电解质浓度有利于接近化学计量比的羟基磷灰石生成。

从图 2 可以看出,随着电解质浓度降低,羟基磷灰石的(102)晶面的衍射峰强度逐渐降低,而(300)晶面的衍射峰强度逐渐增强,表明晶体沿(300)择优生长。

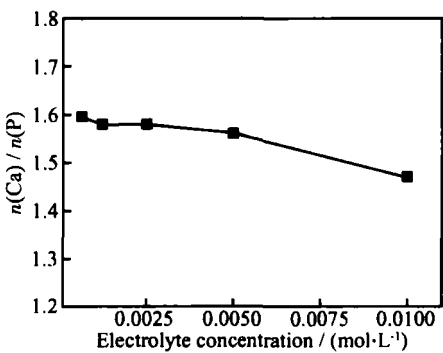


图 3 涂层 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 比随浓度变化的关系曲线
Fig. 3 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ of the coating as a function of the various electrolyte concentration

结合红外分析结果,说明低电解浓度有利于形成类骨羟基磷灰石涂层。

众所周知,电沉积磷灰石涂层的基本原理是靠电解水使阴极附近产生大量 OH^- ,即通过改变阴极界面层的 pH,使钙磷离子达到沉积过饱和度时才能沉积到阴极基体表面^[5]。根据电化学理论,在一定温度和电流密度下,电解产生 OH^- 的速率是一定的,降低浓度有利于扩散到界面层内 H_2PO_4^- 离子转化为 PO_4^{3-} ,从而有利于羟基磷灰石的生长。

2. 1. 2 涂层形貌

图 4 为不同电解质浓度,碳/ 碳复合材料钙磷涂层的表面形貌图。从图 4 可以看出,在 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 浓度为 $10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,涂层呈片状晶体结晶,随着

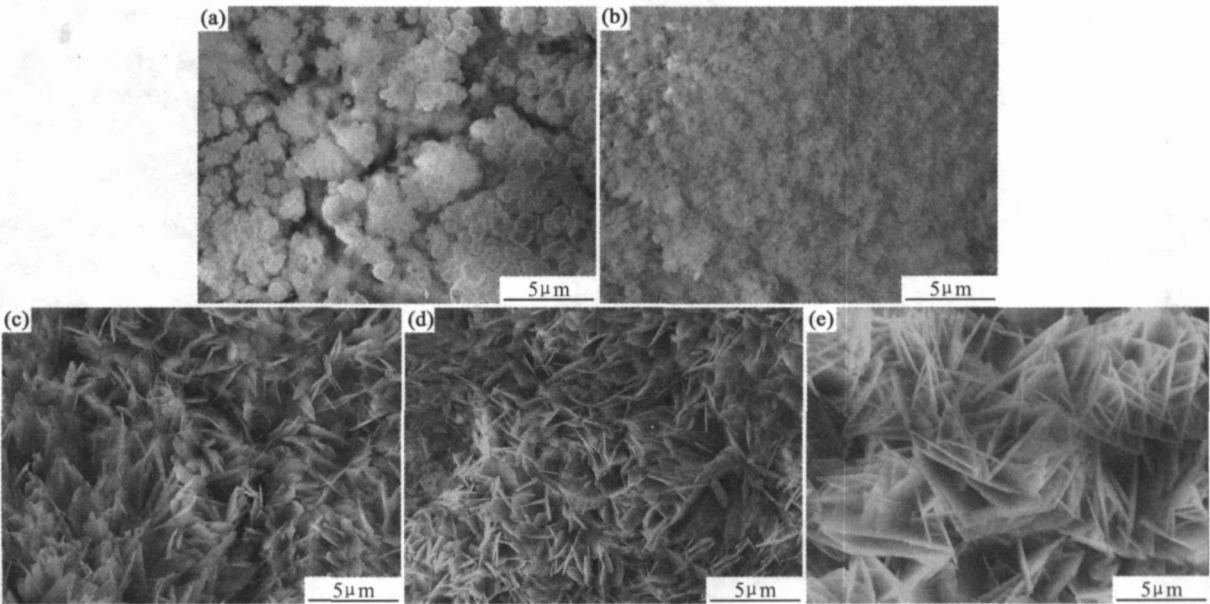


图 4 不同电解质浓度,碳/ 碳复合材料钙磷涂层的 SEM 照片 (a) $0.625 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
(b) $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (e) $10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig. 4 SEM micrographs of calcium phosphate coating on C/C composites for various electrolyte concentration

(a) $0.625 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (e) $10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

电解质浓度降低, 片状晶体尺寸减小。当电解质 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 浓度降低到 $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时涂层变为无定型堆积, 涂层颗粒尺寸变得更小且涂层疏松。表明低电解质浓度有利于形成小尺寸的涂层颗粒。晶体生长理论表明^[12], 晶体的生长速率与溶液的过饱和度有关, 过饱和度越大, 晶体生长速率越快。降低电解质浓度, 也就降低了双电层中的过饱和度, 导致晶体生长较慢, 晶体尺寸减小。这一结果也可能与不同电解质浓度形成磷灰石所需要的最低 pH 不同有关。

图 5 为不同磷酸二氢铵浓度 ($n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.67$), 形成沉淀时所需要的最低 pH 图。可以发现, 电解质浓度越小其沉积所需要的 pH 值越大。如果所选择的电解液初始 pH 值距其沉积所需要的 pH 太大时, 达到沉积的过饱和度的时间就长, 沉积速率就慢, 沉积的颗粒就小。而且, 若所选择的电解液的浓度小时, 可选择的初始 pH 范围就宽。

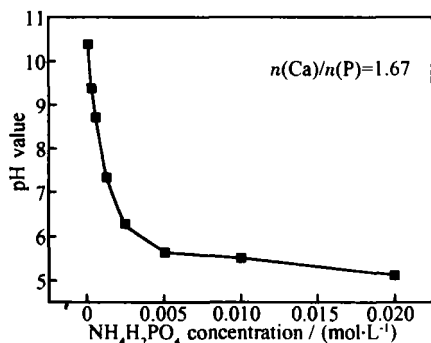


图 5 在 Ca^{2+} 存在下 ($n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.67$) 不同磷酸二氢铵浓度形成沉淀时所需要的最低 pH 值

Fig. 5 The lowest pH value when precipitation of various concentration of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ in the presence of Ca^{2+} ($n(\text{Ca})/n(\text{P}) = 1.67$)

2.2 初始电解液 pH 值的影响

2.2.1 涂层组成与结构

通过红外光谱和 X 射线衍射光谱已经证实, 在 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 浓度为 $0.625 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 值从 5.5 到 7.4 范围内, 涂层的组成均与初始 pH = 5.0 相同, 都由含碳酸根的羟基磷灰石组成, 所不同的是涂层 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 比。图 6 为涂层 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 比随电解液 pH 值的变化关系曲线。随着 pH 的升高, $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 比呈增加的趋势, 并接近于羟基磷灰石化学计量比 1.67。表明在低电解质浓度时, 提高 pH 值有利于类骨羟基磷灰石生成。

2.2.2 涂层形貌

图 7 为不同电解质的 pH 值, 碳/碳复合材料钙磷涂层的场发射 SEM 照片。由图 7 可知, 涂层呈片状

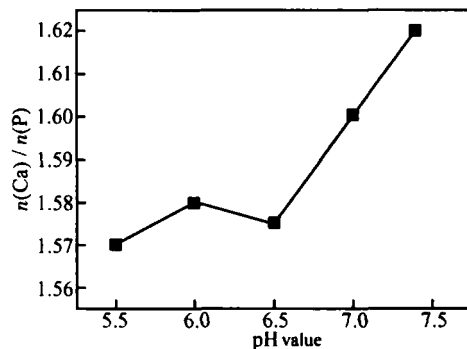


图 6 涂层 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 比随电解液 pH 值的变化关系曲线

Fig. 6 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ of the coating as a function of the various pH value of the electrodeposition solution

晶体, 且随着 pH 的升高, 涂层变得致密, 片状晶体的表面积变大, 但片状晶体的厚度减小。当 pH 升高到与人体体液接近的 7.4 时, 其涂层形貌类似于钛金属基体模拟仿生法制备得到的磷灰石涂层的形貌, 该结构和形貌的涂层有利于成骨细胞的黏附和生长^[13]。从图 7 也可以看出, 其片状晶体的厚度在 30~40nm 之间, 说明在低电解质浓度下, 有利于形成纳米片状羟基磷灰石。

2.3 涂层结合强度的分析

当环氧树脂胶将已电沉积涂层的 C/C 基体与金属夹具粘结且完全固化后, 用电子试验拉伸机进行正拉实验, 测量涂层的结合强度。实验结果表明, 在 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 浓度为 $10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电解液初始 pH = 5.0 的实验条件下, 涂层与基体的结合强度为 3.85MPa。当 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 浓度为 $0.625 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电解液初始 pH = 7.0 的实验条件时, 涂层与基体的结合强度达 5.62MPa。表明低浓度下有利于提高涂层与基体的结合强度。

这一结果比报道的涂层与碳/碳基体结合强度(平均 3.2MPa)高^[14], 这可能与实验的电解质浓度的大小有关。碳/碳复合材料是一种多孔材料, 在电解质浓度较低时, 生成羟基磷灰石的颗粒较小, 能沉积到碳/碳复合材料基体的孔隙中, 从而提高涂层与基体的结合强度。从拉伸后的试样表面观察, 还可见涂层存在, 因此失效区主要发生在涂层内部; 涂层的失效主要是涂层的内聚破坏。

3 结论

(1) 采用超声阴极电沉积在碳/碳复合材料表面制备钙磷生物活性涂层时, 随着电解质浓度的降低, 由磷酸三钙与羟基磷灰石混合晶体组成的涂层, 变为仅有羟基磷灰石晶体组成的涂层, 且碳酸根的含量增加, n

(Ca)/n(P) 升高, 颗粒尺寸减小, 说明降低电解质浓度

有利于形成小尺寸含碳酸根类羟基磷灰石。

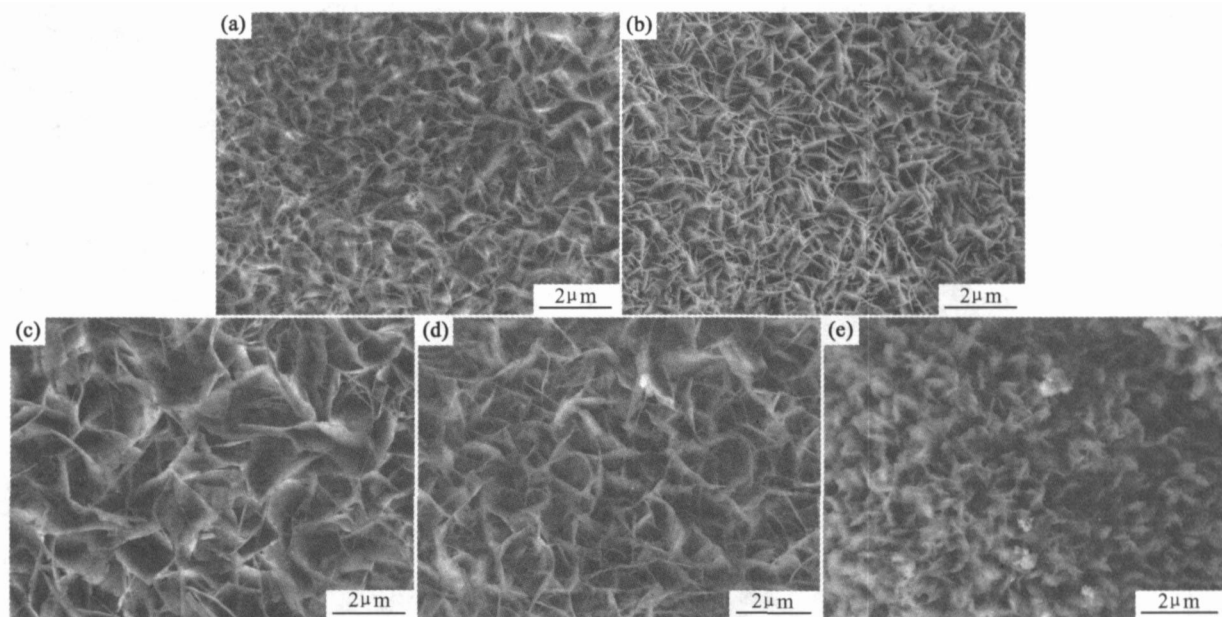


图 7 不同电解液的 pH 值, 碳/碳复合材料钙磷涂层的场发射 SEM 照片 (a) 5.5; (b) 6.0; (c) 6.5; (d) 7.0; (e) 7.4

Fig. 7 FE-SEM micrographs of calcium phosphate coating on C/C composites for various pH value of the electrodeposition solution (a) 5.5; (b) 6.0; (c) 6.5; (d) 7.0; (e) 7.4

(2) 随着电解液初始 pH 值的升高, 涂层组成与结构没太大的变化, 但 $n(\text{Ca})/n(\text{P})$ 升高, 片状晶体厚度在 30~40nm 之间。当 pH 值升高到人体体液时 ($\text{pH} = 7.4$), 涂层形貌类似于钛基模拟仿生涂层的形貌。表明在低电解质浓度下, 调整合适的 pH 值, 可以制备得到纳米类羟基磷灰石涂层。

(3) 拉伸实验表明: 降低电解质浓度有利于提高涂层与基体的结合强度。涂层的失效主要是涂层的内聚破坏。

参考文献

- [1] BRUCKMANN H, HUTTINGER KJ. Carbon, a promising material in endoprosthetics. Part 1: the carbon materials and their mechanical properties[J]. *Biomaterials*, 1980, 1(2): 67-72.
- [2] BRUCKMANN H, KEUSCHER G, HUTTINGER KJ. Carbon, a promising material in endoprosthetics. Part 2: tribological properties[J]. *Biomaterials*, 1980, 1(2): 73-81.
- [3] ADAMS D, WILLIAMS DF, HILL J. Carbon fiber reinforced carbon as a potential implant material[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1978, 12(1): 35-42.
- [4] GWYN M JENKINS, FRANCISCO X DE CARVALHO. Biomedical applications of carbon fiber reinforced carbon in implanted prostheses[J]. *Carbon*, 1977, 15(1): 33-37.
- [5] YEN S K, LIN C M. Cathodic reactions of electrolytic hydroxyapatite coating on pure titanium[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 77(1): 70-76.
- [6] 俞耀庭, 张兴栋. 生物医用材料[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.

- [7] 翟言强, 李克智, 李贺军, 等. 碳/碳复合材料表面改性及其生物学特性[J]. *材料工程*, 2006, (4): 60-66.
- [8] 隋金玲, 李木森, 吕宇鹏. 人体承重骨替换用碳/碳复合材料的研发现状[J]. *生物医学工程学杂志*, 2004, 21(4): 686-689.
- [9] 张秀莲, 熊信柏, 黄剑锋, 等. 碳/碳复合材料表面生物活性钙磷涂层 XRD 和 Raman 光谱研究[J]. *新型碳材料*, 2003, 18(2): 123-127.
- [10] 熊信柏, 李贺军, 李克智, 等. 电流密度对声电沉积生物活性透钙磷石涂层结构和形貌的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 32(11): 923-926.
- [11] 熊信柏, 李贺军, 黄剑锋, 等. 声作用功率对碳/碳复合材料表面磷酸钙生物活性陶瓷涂层的影响[J]. *新型碳材料*, 2004, 19(1): 33-37.
- [12] 叶佩文. 硅酸盐物理与化学[M]. 南京: 东南大学出版社, 1998.
- [13] STIGTER M, GROOT K D, LAYROLLE P. Incorporation of tobramycin into biomimetic hydroxyapatite coating on titanium[J]. *Biomaterials*, 2002, 23(20): 4143-4153.
- [14] 熊信柏, 李贺军, 黄剑锋, 等. 碳/碳复合材料表面声电沉积/碱热处理复合工艺制备羟基磷灰石生物活性涂层研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(9): 1489-1493.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50572091)

收稿日期: 2006-04-16; 修订日期: 2006-10-10

作者简介: 翟言强(1963-), 男, 副教授, 博士生, 主要从事碳/碳生物医用材料的研究, 联系地址: 西安市西北工业大学材料学院 541 信箱(710072)。