

文章编号: 1001-3849(2005)03-0008-03

不同络合剂对电沉积磷酸钙涂层作用的比较

康健强, 左正忠

(武汉大学 化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 研究了在电沉积磷酸钙陶瓷涂层溶液中三种络合剂丙酸、柠檬酸及磷酸对磷酸钙涂层质量电量比、组成、结构及形貌的影响, 通过 SEM XRD 观测、分析, 结果显示: 在含有丙酸、柠檬酸及磷酸不同的络合剂溶液中, 电沉积得到涂层组成分别为 $\text{CaHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 而且涂层质量电量比、结构、形貌也存在较大的差别。

关键词: 电沉积; 磷酸钙涂层; 络合剂

中图分类号: TQ153; Q3 **文献标识码:** A

The Comparison of Complexing Agents Effect in the Electrodeposition of Calcium Phosphate Coating

KANG Jian-qiang; ZUO Zheng-zhong

(College of Chemistry & Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract The effect of three complexing agents propionic acid, citric acid, phosphoric acid on the mass electricity ratio, composition, structure and morphology of electrodeposited calcium phosphate coating was studied. The scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to investigate the surface properties of the electrodeposited coating. Coatings of DCPD; DCPD, TCP; TCP, HAP were obtained from the solution of three different complexing agents. And the ratio of mass and quantity of eletron, structure and morphology were also different.

Keywords electrodepostion; calcium phosphate coating; complexing agents

引言

磷酸钙陶瓷是一种重要的生物活性材料^[1], 其中羟基磷灰石 [(HAP) 化学式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] 是人体骨骼中主要的无机成分, 也是人们研究骨组织首选的替换材料^[2], 仅由 HAP 与高分子聚合物制成的骨水泥由于韧性小、负载能力低等问题难以满足实际的需要^[3,4], 于是将生物活性的 HAP 敷涂在高的强度和韧性的生物惰性金属基体的方法

应运而生, 传统采用的等离子喷涂 HAP 涂层方法存在明显不足; 一方面由于等离子喷涂是直线过程, 应用于多孔或形状复杂的基体上时会使涂层产生不均一性; 另一方面由于制备过程温度高, 造成 HAP 的分裂和相变, 而且冷却时, 基体与涂层界面存在很高的残余热应力, 不利于复合材料的稳定, 也使 HAP 的生物活性下降^[5], 应用电化学方法在金属表面沉积具有生物活性的 HAP 涂层克服了等离子喷涂的不足之处^[6,7]。

收稿日期: 2004-09-20

作者简介: 康健强 (1977), 男, 湖北荆州人, 武汉大学化学与分子科学学院硕士研究生。

在 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 体系中,由于溶液本体的 pH 在 4.5 左右,难以提高,电沉积过程中一般不能直接得到 HAP 涂层,首先沉积在电极表面的是前驱体,须经过后处理转化成 HAP 涂层,后处理过程中晶体的组成、结构、形态等发生变化,且涂层与基体结合力小,导致涂层易脱落。本文首次研究了在电沉积磷酸钙涂层溶液中添加 Ca^{2+} 的络合剂,改变溶液本体的 pH 以及 pH 改变后得到涂层沉积量、组成、形貌的变化。

1 实验部分

1.1 电沉积溶液组成

溶液 A: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.067 mol/L, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0.050 mol/L, 丙酸 0.133 mol/L, pH 4.2

溶液 B: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.067 mol/L, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0.050 mol/L, pH 4.6

溶液 C: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.067 mol/L, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0.050 mol/L, 柠檬酸铵 0.133 mol/L, pH 6.8

1.2 电沉积磷酸钙涂层

电沉积基体:工业纯钛(金相砂纸抛光,无水乙醇除油,去离子水冲洗,自然晾干,尺寸为 $2\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.02\text{ cm}$)

电沉积模式:恒电流阴极电沉积,电流密度 $0.5 \sim 3\text{ mA/cm}^2$,沉积时间 $10 \sim 60\text{ min}$,反应温度 25°C 。

1.3 电沉积陶瓷涂层处理

去离子水淋洗,自然晾干,放入干燥器室温干燥 24 h

1.4 涂层性能测试

XRD 测试:日本岛津 XD-3 A 型 X 射线衍射仪, Cu 阳极,石墨单色器,扫描范围 $10^\circ \sim 50^\circ$ 。

SEM 及其成分测试:日本 Hitach X-650 型电子扫描显微镜。

2 实验结果和讨论

2.1 Ca^{2+} 络合剂的确定

根据 Louis 软硬酸碱理论^[8]: Ca^{2+} 属于硬酸,它与含 S、N 络合原子的软碱络合剂的络合能力差或不能络合,仅能与含 O、F 原子的硬碱络合剂络合。由于氟化物种类少且 F^- 与 Ca^{2+} 产生 CaF_2 沉淀,因此筛选物质主要是含 O 原子的络合剂。

系统试验乙二胺四乙酸(EDTA)、氨三乙酸

(NTA)、二乙基三胺五乙酸(DCTA)、柠檬酸铵、酒石酸铵、焦磷酸铵、丙酸等物质加入到 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液后,改变 pH 的反应情况。实验发现:EDTA、NTA、DCTA 与 Ca^{2+} 配位能力太强,加入它们后 pH 升高到 13 仍不能产生沉淀;焦磷酸铵、酒石酸铵的配位能力太弱,加入后几乎没有影响;仅柠檬酸铵有适当的配位能力。加入后 pH 在 7.0 左右产生沉淀。在实验过程中发现一个有趣的现象:加入丙酸后产生沉淀的 pH 不仅不升高反而下降,例如通常在 $0.067\text{ mol/L Ca}(\text{NO}_3)_2 + 0.05\text{ mol/L NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 的溶液中, 25°C 时 pH 达 4.8 左右即产生沉淀;而相同条件下加入丙酸至 0.133 mol/L ,pH 达 4.4 时即产生沉淀。

加入丙酸后反常现象的原因: Ca^{2+} 与 HPO_4^{2-} 有一定的络合能力^[9], $\text{p}K = 2.40$, Ca^{2+} 与丙酸的 $\text{p}K = 0.53$,将丙酸加入到 Ca^{2+} 、 H_2PO_4 溶液中, Ca^{2+} 首先与丙酸络合,pH 升高后, H_2PO_4 生成 HPO_4^{2-} ,由于 Ca^{2+} 与丙酸的络合能力小于与 HPO_4^{2-} 的络合能力,因此就会在 pH 更小的区域产生沉淀。

2.2 不同溶液中电沉积得到涂层的质量电量比

电沉积磷酸钙涂层反应过程复杂,产物多样,不能象电镀过程那样计算电流效率,但为了比较在不同电流密度下通过单位电量得到涂层质量大小,引入质量电量比(k)概念。

$k = \text{涂层质量} / \text{通过的电量} (\text{mg/C})$

图 1 结果显示:三种溶液电沉积得到的涂层的 k 值随电流密度变化均先增大后减小,在电流密度为 1.5 mA/cm^2 左右达到最大值。溶液 A 涂层的 k 值大于 B, B 大于 C。

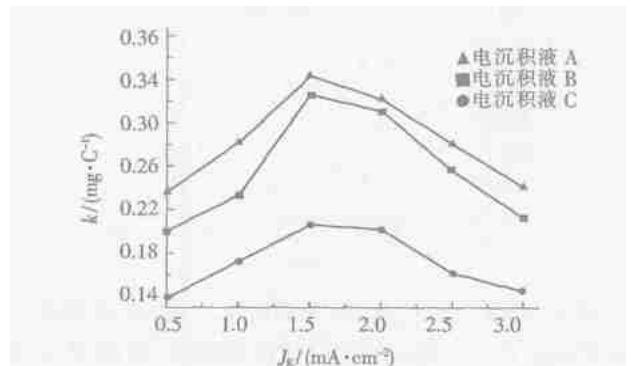


图 1 涂层质量电量比随电流密度变化曲线

2.3 不同溶液电沉积得到涂层的表面形貌

图 2 为在相同条件下 $\theta = 25^\circ\text{C}$, $J_k = 1.5\text{ mA/cm}^2$,电沉积溶液 A、B、C 所得涂层的 SEM 图。

溶液 A B C在相同条件下电沉积所得涂层晶体差别非常明显,通过 SEM 观察可以发现: 三种涂层晶体的大小相差悬殊, A 涂层晶体颗粒最大, B 次

之, C 最小; 晶体亦不相同, A 为片状 针状晶体, 晶体间间距较大; B 为粒状晶体, 形态不规则, 晶体间间距较小; C 也是粒状晶体, 晶体间间距最小。

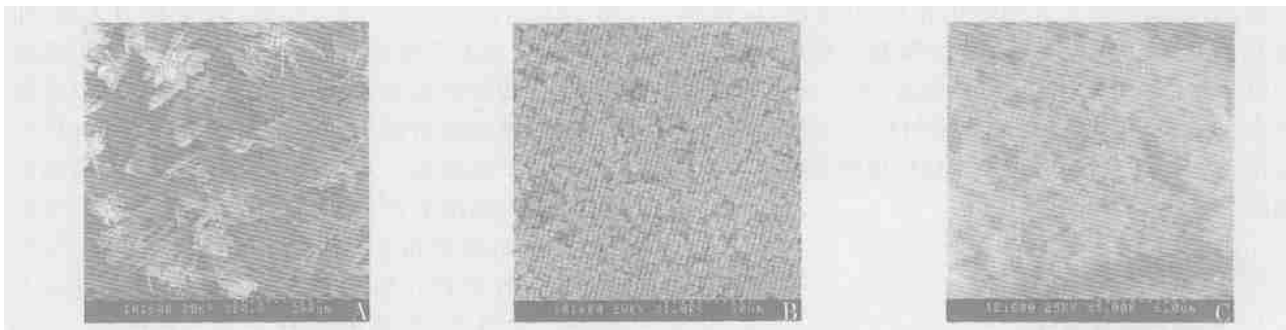


图 2 溶液 A B C 电沉积所得涂层的表面形貌

2.4 不同溶液电沉积得到涂层的成分

电沉积得到涂层一般含有多种磷酸钙盐晶体, 其中最主要有下列四种形式^[10]: $CaHPO_4 \cdot nH_2O$ (DCPD), $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ (OCP), $Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ (TCP), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HAP), 其 Ca/P 分别为 1 1.33 1.5 1.61, 而从含不同络合剂的溶液中所得的沉积层中, 其 Ca/P 也各不相同 (见表 1), 溶液 C 得到涂层的 Ca/P 接近人骨的比值 1.67

表 1 不同溶液电沉积得到涂层的 Ca/P

溶液	A	B	C
电解所得涂层 Ca/P	1.04	1.24	1.61

表 1 和图 3 的结果表明, 涂层 A 主要由 DCPD

弱, 可能是 HAP 结晶不完整所导致的。

3 结 论

1) 在含有络合剂分别为丙酸 磷酸、柠檬酸的电沉积磷酸钙涂层的溶液中, 得到磷酸钙涂层的质量电量比依次增大, 而且三种涂层的质量电量比随电流密度的变化是一致的, 均是先增大后减小

2) 上述三种溶液得到涂层的组成分别为 DCPD; DCPD, TCP, TCP, HAP

3) 加入丙酸后, 涂层晶体颗粒最大, 形状是片状 针状晶体, 晶体间间距较大; 络合剂为磷酸得到涂层为粒状晶体, 形态不规则, 晶体间间距较小; 络合剂为柠檬酸得到涂层为粒状晶体, 晶体间间距最小

参考文献:

[1] Kuo M C, Yen S K. The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature[J]. Materials Science Engineering C, 2002, 20 153-160

[2] 李蔚, 高濂. 纳米羟基磷灰石粉体的制备和低温烧结[J]. 过程工程学报, 2002, 2(4): 305-308.

[3] Ward M, Bonfied W, Ladizesky N H. The development of load-bearing bonesubstitute materials [J]. Polymer Inter, 1997, 43 310-333.

[4] Liu Q, de Wijn J R, de Groot K, et al. Surface modification of nano-apatite by grafting organic polymer [J]. Bimater, 1998, 19 1067-1078.

(下转第 42 页)

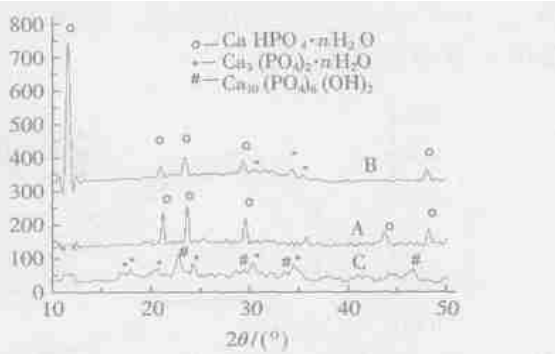


图 3 溶液 A B C 电沉积所得涂层 X 射线衍射图谱

组成, Ca/P= 1.04, 接近 DCPD 比值 1; 涂层 B 主要由 DCPD 和 TCP 组成, Ca/P= 1.24, 为 DCPD 和 TCP 比值的中间值, 其中前者的成分多一些, 不仅前者的衍射峰强, Ca/P 比值分析结果也是一致的; 涂层 C 主要由 TCP 和 HAP 组成, 从 Ca/P 比值分析似乎后者的含量高, 但后者的衍射峰强度较前者

Hall-Petch 关系是建立在位错塞积理论基础上^[6],经过大量试验的证实,总结出来的多晶材料的硬度与晶粒尺寸的关系,即 $H = H_0 + Kd^{-1/2}$, d 为平均晶粒尺寸。对电沉积制备的纳米晶镍镀层的硬度与晶粒尺寸的关系研究表明(见图 3):晶粒尺寸在 60 nm 以上时,镍镀层的硬度随着晶粒尺寸的减小而增加,符合 Hall-Petch 关系。当晶粒尺寸小于 60 nm 时,镀层硬度随晶粒尺寸减小而增加的趋势变缓,明显偏离 Hall-Petch 关系。这与 Erb 等人的研究结果基本一致^[7]。

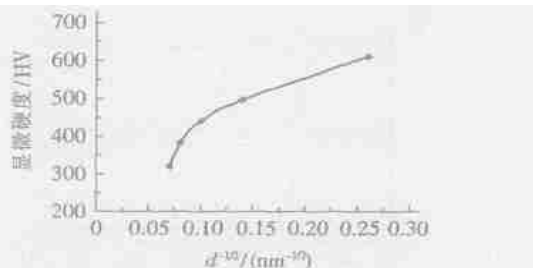


图 3 纳米晶镍硬度随晶粒变化的 Hall-Petch 曲线

采用不同载荷的维氏压头对电沉积制备的纳米晶镍(电沉积条件为:峰值电流密度 40 A/dm^2 ,镀层显微硬度为 610 HV,镀层厚度为 $80 \mu\text{m}$)的韧性进行了定性测试,如图 4 所示,不同载荷下的压痕都没

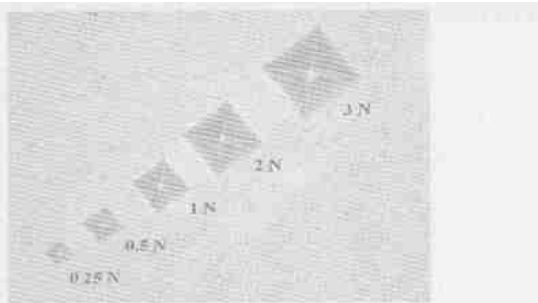


图 4 纳米晶镍压痕光学显微照片(400 \times)

有出现裂纹,表明制备的纳米晶镍韧性较好,因此认

为通过脉冲法制备的纳米晶镍不但具有较高的硬度,同时也具有较好的韧性

3 结论

1)随着脉冲峰值电流密度的增加,镍镀层中(111)面晶体择优取向程度逐渐上升。在低和高的脉冲电流密度下可以分别获得(200)晶面和(111)晶面择优取向 Ni 镀层。

2)脉冲法制备的纳米晶镍不但具有较高的硬度,同时也具有较好的韧性。随着峰值电流密度的增加,镍镀层的硬度逐渐上升。纳米晶镍硬度与晶粒尺寸的关系符合 Hall-Petch 硬化效应。

参考文献:

- [1] 杨建明,朱荻,雷卫宁.电沉积法制备纳米晶材料的研究进展[J].材料保护,2003,36(4):1-4.
- [2] 赵阳培,黄因慧.电沉积纳米晶材料的研究进展[J].材料科学与工程学报,2002,21(1):126-129.
- [3] 辜敏,杨防祖,黄令.高择优取向 Cu 电沉积层的 XRD 研究[J].电化学,2002,8(3):282-287.
- [4] Qu N S, Zhu D, Chan K C. Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168: 123-128.
- [5] 王立平,高燕,徐洮.电沉积镍纳米晶及其性能研究[J].电镀与涂饰,2004,23(3):1-3.
- [6] Ebrahimi F, Bourne G R, Kelly M S. Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition[J]. Nanostructured Materials, 1999, 11(3): 343-350.
- [7] Jeong D H, Gonzalez F, Palumbo G, et al. The effect of grain size on the wear properties of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings[J]. Scripta Materialia, 2001, 44: 493-499.

(上接第 10 页)

- [5] Ban S, Maruno S. Effect of temperature on electrochemical deposition of calcium phosphate coating in a simulated body fluid[J]. Biomaterials, 1995, 16: 977-987.
- [6] 康健强,吴慧敏,李卫东.电化学方法制备生物活性陶瓷[J].电镀与精饰,2004,26(1):18-22.
- [7] Miguel Manso. Electrodeposition of hydroxyapatite

coatings to basic condition[J]. Biomaterials, 2000, 21: 1755-1761.

- [8] 孟庆珍,胡鼎文,程泉寿.无机化学[M].北京:北京师范大学出版社,1987.364.
- [9] 雅齐米尔斯基.络合物的不稳定常数[M].王夔,吴炳辅译.北京:科学出版社,1960.29.
- [10] 张建民,林昌建,冯祖德.电沉积磷酸钙生物活性陶瓷[J].物理化学学报,1998,14(8):698-673.