

# TỔNG HỢP ĐIỆN HÓA MÀNG FLO-HYDROXYAPATIT TRÊN NỀN THÉP KHÔNG GỈ 316L

Phạm Thị Năm\*, Nguyễn Thu Phương, Đinh Thị Mai Thanh

*Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm KHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội*

\*Email: [ptnam@itt.vast.vn](mailto:ptnam@itt.vast.vn)

Đến Tòa soạn: 30/1/2013; Chấp nhận đăng: 6/4/2014

## TÓM TẮT

Màng flo-hydroxyapatit (FHAp) được tổng hợp trên nền thép không gỉ 316L bằng phương pháp kết tủa điện hóa. Các nồng độ khác nhau của ion  $F^-$  đã được đưa vào cấu trúc của màng apatit bằng cách thêm muối NaF vào dung dịch điện ly. Màng FHAp thu được có độ đồng đều và dày đặc với chiều dày từ 6,07 đến 9,58  $\mu m$  khi nồng độ  $F^-$  từ 0 đến 0,003 M. Các kết quả phân tích IR, EDX, X-ray và SEM đã chỉ ra rằng  $F^-$  đã pha tạp vào trong cấu trúc HAp với tỉ lệ 1,7 % về khối lượng khi nồng độ  $F^-$  0,002 M. màng FHAp có cấu trúc tinh thể hình que với kích thước khoảng 10 nm và đặc trưng cho cấu trúc phân tử của FHAp.

*Từ khóa:* flo-hydroxyapatit, kết tủa điện hóa, pha tạp, TKG316L.

## 1. MỞ ĐẦU

Thép không gỉ 316L (TKG316L), titan và hợp kim của titan được sử dụng nhiều trong phẫu thuật chỉnh hình, đặc biệt là trong công nghệ làm răng bởi vì những vật liệu này có đặc tính cơ lý hóa tốt như có modul đàn hồi thấp, độ tương thích sinh học và độ bền ăn mòn cao trong môi trường sinh lý. Trong những năm gần đây, nhu cầu sử dụng vật liệu y sinh ngày càng tăng, đặc biệt nhu cầu sử dụng vật liệu y sinh chất lượng cao. Chính vì vậy hướng nghiên cứu mới nhằm nâng cao chất lượng cho vật liệu y sinh trên cơ sở kim loại và hợp kim ngày càng được phát triển mở rộng. Việc nâng cao chất lượng cũng như khả năng tương thích sinh học với cơ thể người cho các vật liệu y sinh trên cơ sở TKG316L, titan và titan nitrit, bằng lớp phủ hydroxyapatit (HAp) cũng được các nhà khoa học vật liệu, công nghệ sinh học và y học, trên thế giới đặc biệt quan tâm nghiên cứu. HAp có thành phần tương tự trong xương và mô cứng của người, do đó khi cấy ghép vào trong cơ thể người giúp cho khả năng liền xương nhanh hơn mà không gây ra những khó chịu hay những tác động không mong muốn cho cơ thể người bệnh. Có rất nhiều phương pháp khác nhau để tổng hợp màng HAp trên nền kim loại như sol-gel, phun plasma, hóa học, điện hóa [1, 2, 3, 4]. Trong các phương pháp này, phương pháp điện hóa có nhiều ưu điểm như: nhiệt độ phản ứng thấp, điều khiển được chiều dày màng như mong muốn, hệ phản ứng đơn giản.

Tuy nhiên, lớp phủ HAp tinh khiết có độ hòa tan tương đối cao trong môi trường sinh học, đặc biệt đối với những màng HAp được chế tạo bằng phương pháp phun phủ plasma, vì trong

thành phần của lớp phủ có chứa một lượng lớn HAp ở pha vô định hình. Sự hòa tan cao có thể dẫn đến phân hủy lớp phủ và ngăn cản khả năng cố định của vật liệu cấy ghép với các mô chủ. Flo là một trong những nguyên tố tồn tại trong xương và men răng của người, nó có thể tham gia vào cấu trúc tinh thể của HAp bằng cách thay thế nhóm OH<sup>-</sup> bằng ion F<sup>-</sup> để tạo thành flo-hydroxyapatit (FHAp). Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng FHAp có độ hòa tan thấp hơn HAp nhưng vẫn duy trì được độ hoạt tính sinh học và khả năng tương thích sinh học. Gần đây có rất nhiều nghiên cứu tập trung vào ứng dụng của FHAp như là lớp phủ có hoạt tính sinh học đáp ứng được yêu cầu về độ ổn định và tuổi thọ của vật liệu trong quá trình sử dụng [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14].

Bài báo này giới thiệu kết quả tổng hợp màng FHAp trong dung dịch chứa Ca<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> và F<sup>-</sup> bằng phương pháp quét thể catốt với sự thay đổi một số điều kiện tổng hợp như nồng độ F<sup>-</sup>, nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và khoảng thế tổng hợp.

## 2. ĐIỀU KIỆN THỰC NGHIỆM

### 2.1. Chuẩn bị vật liệu nền

Mẫu TKG316L với thành phần hóa học: 0,27 % Al; 0,17 % Mn; 0,56 % Si; 17,98 % Cr; 9,34 % Ni; 2,15 % Mo; 0,045 % P, 0,035 % S và 69,45 % Fe để tổng hợp FHAp có kích thước là 1×10 cm, diện tích làm việc 1 cm<sup>2</sup>, đánh bóng bằng giấy nhám loại 320, 400 của Trung Quốc và đánh lại bằng giấy nhám tinh loại 600, 800 hoặc 1200 của Nhật Bản, sau đó rửa sạch bằng nước cất, tráng lại bằng cồn và để khô.

### 2.2. Điều kiện tổng hợp FHAp

Màng FHAp được tổng hợp bằng phương pháp quét thể catốt với tốc độ quét thể 5 mV/s trên nền thép không gỉ 316L trong bình điện hóa chứa 80 ml dung dịch của muối Ca<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> và F<sup>-</sup> có thành phần và được kí hiệu như sau:

DF0: Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 3 × 10<sup>-2</sup> M + NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 1,8 × 10<sup>-2</sup> M + NaNO<sub>3</sub> 0,15 M + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 6 %.

DF1: DF0 + NaF 0,001 M.

DF2: DF0 + NaF 0,002 M.

DF3: DF0 + NaF 0,003 M.

Màng FHAp được tổng hợp khi thay đổi khoảng thế quét: 0 ÷ -0,8; 0 ÷ -1,8 và 0 ÷ -2,5 V/SCE. pH: 4,3; 4,5; 5,0 và 5,5. Nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> thay đổi: 0 %; 2 %; 4 %; 6 % và 8 %.

Màng FHAp được xác định cấu trúc phân tử bằng phương pháp IR trên máy FT-IR 6700 của hãng Nicolet tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới với kỹ thuật ép viên KBr. Thành phần pha của FHAp và HAp được ghi trên máy SIEMENS D5005 Bruker-Germany tại Viện Khoa học Vật liệu. Với các điều kiện bức xạ Cu-Kα, bước sóng λ = 1,5406 Å, cường độ dòng điện bằng 30 mA, điện áp 40 kV, góc quét 2θ = 25 ° + 70 °, tốc độ quét 0,030 °/giây. Thành phần các nguyên tố có mặt trong màng FHAp được xác định bằng phương pháp tán xạ năng lượng tia X (EDXS) trên máy JSM 6490-JED 1300 Jeol, Nhật Bản. Hình thái học bề mặt màng FHAp xác định bằng phương pháp SEM trên thiết bị điện tử quét Hitachi S4800 (Nhật Bản) tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương.

### 2.3. Xác định chiều dày màng FHAp

Lượng FHAp hình thành trên bề mặt TKG316L được xác định bằng cách cân khối lượng mẫu TKG316L trước và sau khi tổng hợp bởi cân phân tích Precisa, XR 205SM-PR. Từ khối lượng FHAp thu được có thể tính được chiều dày trung bình màng theo phương trình sau:

$$\left. \begin{aligned} D &= \frac{m}{V} \\ V &= S \cdot h \end{aligned} \right\} \rightarrow h = \frac{m}{D \cdot S} \quad (1)$$

trong đó  $D = 3,13 \text{ g/cm}^3$  là tỉ khối của FHAp lấy theo lý thuyết (gần bằng tỉ khối của HAp) [15];  $m$  và  $V$  là khối lượng và thể tích của FHAp hình thành trên bề mặt TKG316L;  $h$  là chiều dày của màng FHAp;  $S = 1 \text{ cm}^2$  là diện tích làm việc của TKG316L.

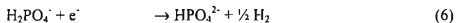
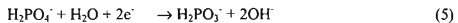
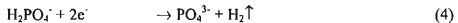
### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch

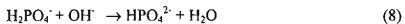
Hình 1 giới thiệu đường cong phân cực catốt của điện cực TKG316L trong các dung dịch DF0, DF1, DF2, DF3. Tiến hành phân cực trong khoảng thế từ 0 đến  $-2,5 \text{ V/SCE}$  với tốc độ quét  $5 \text{ mV/s}$ . Trong khoảng điện thế từ 0 đến  $-0,8 \text{ V/SCE}$  mật độ dòng không đổi và xấp xỉ 0 vì không có phản ứng khử nào xảy ra. Trong khoảng thế  $-0,8$  và  $-1,6 \text{ V/SCE}$ , mật độ dòng tăng nhẹ tương ứng với quá trình khử  $\text{H}^+$ , khử  $\text{O}_2$  hoà tan trong nước [16]:



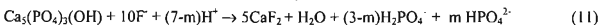
Khi điện thế lớn hơn  $-1,6 \text{ V/SCE}$  mật độ dòng tăng mạnh, giai đoạn này tương ứng với sự khử ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  và khử nước:



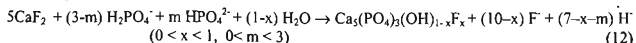
Trên bề mặt điện cực quan sát thấy có sự hình thành màng HAp màu trắng. Điều này có thể giải thích: khi  $\text{OH}^-$  được tạo ra trên bề mặt catốt làm giá trị pH ở khu vực xung quanh của bề mặt catốt đạt giá trị trong khoảng từ 8 đến 12 dẫn đến các phản ứng hóa học tạo ion  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  và phản ứng hình thành HAp cũng đồng thời xảy ra theo phương trình (8), (9) và (10).



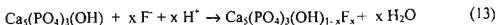
Khi có mặt ion  $\text{F}^-$  trong dung dịch tổng hợp, một loạt phản ứng mới có thể xảy ra. Đầu tiên, ion  $\text{Ca}^{2+}$  phản ứng với ion  $\text{F}^-$  tạo thành  $\text{CaF}_2$ , theo phương trình phản ứng (11) [5]:



Sau đó  $\text{CaF}_2$  tiếp tục phản ứng với  $\text{HPO}_4^{2-}$  hoặc  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  trong dung dịch để tạo thành flohydroxyapatit (FHAp):



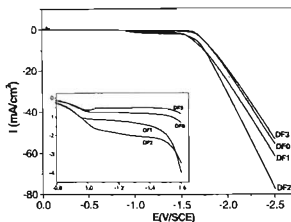
Kết hợp phản ứng (10) và (11), đã chỉ ra phản ứng hình thành màng F-HAp theo phương trình sau:



Các đường cong phân cực của điện cực thép không gỉ 316L trong các dung dịch từ DF0 đến DF3 cho thấy mật độ dòng catốt tăng khi nồng độ  $\text{F}^-$  tăng từ  $0 \div 0,002 \text{ M}$ , nhưng khi tăng nồng độ  $\text{F}^-$  lên  $0,003 \text{ M}$  (DF3) thì mật độ dòng lại giảm. Sự giảm mật độ dòng này có thể giải thích: khi nồng độ  $\text{F}^-$  lên  $0,003 \text{ M}$  đã làm tăng pH dung dịch. Sự tăng pH của dung dịch tổng hợp làm nồng độ ion  $\text{OH}^-$  trong dung dịch tăng, thuận lợi cho quá trình hình thành HAp ngay trong lòng dung dịch dẫn đến nồng độ các ion trong dung dịch giảm.

Để xác định nồng độ dung dịch phù hợp cho quá trình tổng hợp FHAp trên TKG316L, chúng tôi tiến hành tổng hợp FHAp trong các dung dịch có thành phần  $\text{F}^-$  thay đổi từ DF0 ÷ DF3, trong khoảng quét thế từ 0 đến  $-1,8 \text{ V/SCE}$ , thời gian 30 phút (5 vòng) và nhiệt độ  $25^\circ\text{C}$ .

Sự thay đổi khối lượng màng FHAp theo nồng độ  $\text{F}^-$  được chỉ ra trên bảng 1. Khi tăng nồng độ ion  $\text{F}^-$  trong dung dịch tổng hợp từ  $0 \div 0,002 \text{ (M)}$  thì khối lượng của màng FHAp tăng lên từ  $1,9 \text{ mg/cm}^2$  lên  $3,0 \text{ mg/cm}^2$ . Sau đó tiếp tục tăng nồng độ  $\text{F}^-$  lên  $0,003 \text{ M}$  thì khối lượng màng F-HAp giảm xuống  $2,1 \text{ mg/cm}^2$ .



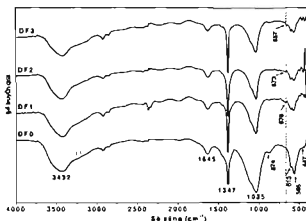
Hình 1. Đường cong phân cực catốt của TKG316L trong các dung dịch DF0; DF1; DF2 và DF3.

Theo phương trình (1), từ khối lượng FHAp thu được có thể tính được chiều dày của màng FHAp (Bảng 1) khi nồng độ  $\text{F}^-$  thay đổi. Kết quả cho thấy màng FHAp thu được có chiều dày lớn nhất khi nồng độ  $\text{F}^-$   $0,002 \text{ M}$  và đạt  $9,58 \mu\text{m}$ . Kết hợp với quan sát trên bề mặt điện cực sau khi tổng hợp cho thấy màng FHAp tổng hợp trong dung dịch DF2 có độ bám dính và độ đồng đều bề mặt tốt hơn so với khi tổng hợp trong các dung dịch còn lại. Vì vậy dung dịch DF2 được lựa chọn cho những nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 1. Sự biến đổi khối lượng và chiều dày của màng FHAp theo nồng độ  $\text{F}^-$

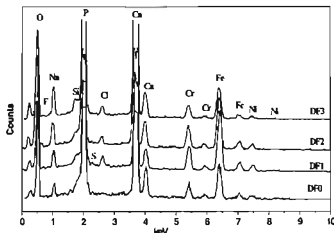
| Dung dịch                       | DF0  | DF1  | DF2  | DF3  |
|---------------------------------|------|------|------|------|
| Khối lượng ( $\text{mg/cm}^2$ ) | 1,9  | 2,7  | 3    | 2,1  |
| Chiều dày ( $\mu\text{m}$ )     | 6,07 | 8,62 | 9,58 | 6,71 |

Hình 2 giới thiệu phổ hồng ngoại của màng FHAP trong khoảng bước sóng  $4000\text{ cm}^{-1}$  đến  $400\text{ cm}^{-1}$  được tổng hợp từ dung dịch DF0 – DF3, kết quả cho thấy ngoài các dao động đặc trưng cho apatit gồm: nhóm  $\text{PO}_4^{3-}$  dao động quanh dải  $1035$ ;  $613$ ;  $566$  và  $447\text{ cm}^{-1}$ ; nhóm  $\text{OH}^-$  dao động quanh  $3432$  và  $1645\text{ cm}^{-1}$ , còn có những pic mới xuất hiện trong khoảng  $676\text{ cm}^{-1}$  (DF1),  $673\text{ cm}^{-1}$  (DF2) và  $657\text{ cm}^{-1}$  (DF3) đặc trưng cho dao động của F<sup>-</sup> [5]. Vậy kết quả phổ IR thu được các dao động đặc trưng cho các nhóm trong phân tử của FHAP.



Hình 2. Phổ hồng ngoại của màng F-HAP khi thay đổi nồng độ F<sup>-</sup>.

Thành phần của màng FHAP khi nồng độ F<sup>-</sup> thay đổi 0; 0,001; 0,002 và 0,003 M được phân tích tán xạ năng lượng tia X (Hình 3). Kết quả phân tích cho thấy sự có mặt của bốn nguyên tố chính có trong thành phần của FHAP: O, F, P và Ca. Ngoài ra còn có mặt của các nguyên tố Na, Cl, Si, S, Cr, Ni và Fe. Sự có mặt của Na là do trong dung dịch tổng hợp có thành phần của NaF,  $\text{NaNO}_3$ . Sự có mặt của các nguyên tố Si, S, Cr, Ni và Fe do ảnh hưởng của vật liệu nền. Clo do sự khuếch tán của điện cực so sánh KCl bão hòa.



Hình 3. Phổ tán xạ tia X theo năng lượng của mẫu HAP tổng hợp trên TKG316L trong dung dịch DF0, DF1, DF2 và DF3.

Đối với dung dịch DF0, khi không có mặt của F<sup>-</sup> trong dung dịch tổng hợp, % khối lượng các nguyên tố O, P và Ca lần lượt 35,64 %; 16,66 % và 27,74 %. Từ tỉ lệ phần trăm về nguyên tử tính được tỉ lệ Ca/P là 1,3 thấp hơn so tỉ lệ trong khoáng xương. Khi có mặt NaF trong dung dịch tổng hợp, ion F đã thay thế một phần nhóm  $\text{OH}^-$  có trong tinh thể HAP. Khi nồng độ F<sup>-</sup>

trong dung dịch tổng hợp tăng từ 0 đến 0,002 M thì khả năng thay thế của  $\text{F}^-$  tăng với tỉ lệ % khối lượng tăng từ 0 đến 1,7 %. Nếu tiếp tục tăng nồng độ  $\text{F}^-$  lên 0,003 M thì khả năng pha tạp  $\text{F}^-$  vào trong tinh thể HAP giảm xuống 1,27 % về khối lượng (Bảng 2). Điều này có thể giải thích: khi nồng độ NaF cao hơn 0,002 M gây hiện tượng kết tủa trong dung dịch trước khi tiến hành tổng hợp làm ảnh hưởng đến khả năng pha tạp  $\text{F}^-$  vào mạng tinh thể HAP. Đối với các dung dịch DF1, DF2 và DF3 tỉ lệ Ca/P đều nhỏ hơn trong DF0. Tỉ lệ Ca/P của cả bốn dung dịch tổng hợp đều thấp hơn 1,67. Kết quả này có thể do sự ảnh hưởng của các nguyên tố nhiễm vào thành phần của màng tổng hợp được và do ảnh hưởng của vật liệu nền.

**Bảng 2.** Thành phần các nguyên tố có trong mẫu HAP tổng hợp trên TKG316L trong dung dịch DF0, DF1, DF2 và DF3.

| Nguyên tố | % khối lượng |       |       |       | % nguyên tố |       |       |       |
|-----------|--------------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|
|           | DF0          | DF1   | DF2   | DF3   | DF0         | DF1   | DF2   | DF3   |
| O         | 35,64        | 30,72 | 32,65 | 35,26 | 57,55       | 52,87 | 53,35 | 55,26 |
| P         | 16,66        | 14,54 | 15,64 | 16,13 | 13,89       | 12,92 | 13,20 | 13,13 |
| Ca        | 27,74        | 20,01 | 25,12 | 25,40 | 17,88       | 13,75 | 16,38 | 15,99 |
| F         |              | 0,76  | 1,70  | 1,27  |             | 1,1   | 2,34  | 1,69  |
| Na        | 2,08         | 3,02  | 4,05  | 4,73  | 2,34        | 3,62  | 4,61  | 5,19  |
| S         |              | 0,27  |       |       |             | 0,24  |       |       |
| Si        |              |       |       | 0,73  |             |       |       | 0,66  |
| Cl        |              | 0,87  | 0,97  | 0,82  |             | 0,68  | 0,72  | 0,55  |
| Cr        | 3,22         | 5,88  | 4,11  | 3,08  | 1,60        | 3,11  | 2,07  | 1,50  |
| Fe        | 13,08        | 20,91 | 13,92 | 11,41 | 6,05        | 10,31 | 6,51  | 5,16  |
| Ni        | 1,58         | 3,01  | 1,83  | 1,16  | 0,69        | 1,41  | 0,82  | 0,50  |

Từ phần trăm khối lượng  $\text{F}^-$  pha tạp trong màng HAP, ta có thể tính được số nhóm  $\text{F}^-$  thay thế  $\text{OH}^-$  trong tinh thể HAP. Với phần trăm khối lượng  $\text{F}^-$  từ 0 đến 1,7 % công thức FHAP có dạng như trong Bảng 3. Hàm lượng  $\text{F}^-$  có thể thay thế  $\text{OH}^-$  tối đa là 0,9 trong mạng tinh thể HAP.

**Bảng 3.** Công thức phân tử của FHAP theo % khối lượng  $\text{F}^-$

| Dung dịch tổng hợp HAP | % khối lượng $\text{F}^-$ | FHAP - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{F}_{2x}$ |
|------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| DF0                    | 0                         | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$                          |
| DF1                    | 0,76                      | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-0,402}\text{F}_{0,402}$  |
| DF2                    | 1,7                       | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-0,9}\text{F}_{0,9}$      |
| DF3                    | 1,27                      | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-0,672}\text{F}_{0,672}$  |

### 3.2. Ảnh hưởng của khoáng quét thể đến quá trình tổng hợp FHAP

Màng FHAp được tổng hợp trong dung dịch DF2 với các khoảng quét thế:  $0 \div -0,8$ ;  $0 \div -1,8$  và  $0 \div -2,5$  V/SCE, ở  $25^\circ\text{C}$ , pH = 4,3 với số vòng quét bằng 5, tốc độ quét 5 mV/s. Bảng 4 biểu diễn sự thay đổi khối lượng của màng FHAp hình thành trên nền TKG316L khi thay đổi khoảng quét thế. Với khoảng quét thế từ  $0 \div -0,8$  V/SCE, FHAp gần như không hình thành ( $0,001\text{ mg/cm}^2$ ). Trong khoảng thế quét rộng hơn  $0 \div -1,8$  V/SCE thì khối lượng FHAp tăng lên và đạt cực đại  $3,3\text{ mg/cm}^2$ . Nếu tiếp tục mở rộng khoảng quét thế  $0 \div -2,5$  V/SCE thì khối lượng FHAp lại giảm xuống  $2,8\text{ mg/cm}^2$  đồng thời thấy xuất hiện kết tủa dưới đáy cốc. Hiện tượng này có thể được giải thích: với khoảng điện thế quét quá âm, tốc độ trao đổi electron lớn, sự hình thành các ion trên bề mặt điện cực nhiều, dẫn đến hiện tượng cân bằng nồng độ, các ion như  $\text{OH}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ... từ bề mặt TKG316L khuếch tán vào trong lòng dung dịch và kết hợp  $\text{Ca}^{2+}$ , F<sup>-</sup> tạo thành FHAp ngay trong lòng dung dịch. Đồng thời khi điện thế tổng hợp cao thuận lợi cho quá trình điện phân nước sinh ra khí  $\text{H}_2$  trên bề mặt TKG316L làm cho màng FHAp rỗ xốp giảm khả năng bám dính với nền. Vì vậy khoảng thế tối ưu cho quá trình tổng hợp FHAp là  $0 \div -1,8$  V/SCE.

Đồng thời sự biến đổi chiều dày màng FHAp khi thay đổi khoảng thế quét được tính theo phương trình (1) (Bảng 4). Nhìn chung chiều dày màng FHAp tăng khi tăng khoảng thế quét và đạt cực đại  $10,5\text{ }\mu\text{m}$  trong khoảng quét thế tổng hợp  $0 \div -1,8$  V/SCE.

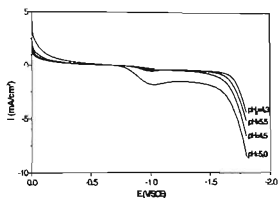
Bảng 4. Sự biến đổi chiều dày và khối lượng màng FHAp theo khoảng thế tổng hợp.

| Khoảng thế tổng hợp (V/SCE)     | $0 \div -0,8$        | $0 \div -1,8$ | $0 \div -2,5$ |
|---------------------------------|----------------------|---------------|---------------|
| Khối lượng ( $\text{mg/cm}^2$ ) | 0,001                | 3,3           | 2,8           |
| Chiều dày ( $\mu\text{m}$ )     | $3,2 \times 10^{-2}$ | 10,5          | 9,0           |

### 3.3. Ảnh hưởng của pH đến quá trình tổng hợp màng FHAp

Để khảo sát sự ảnh hưởng của pH tới quá trình tổng hợp màng FHAp, chúng tôi tiến hành tổng hợp màng FHAp trong dung dịch DF2, ở  $25^\circ\text{C}$ , 5 vòng quét trong khoảng thế  $0 \div -1,8$  V/SCE với pH thay đổi: 4,3 ( $\text{pH}_0$ ); 4,5; 5,0 và 5,5 được chuẩn bằng dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M. Hình 4 biểu diễn ảnh hưởng của pH đến đường cong phân cực catốt của điện cực TKG316L trong dung dịch DF2. Các đường cong phân cực đều có dạng tương tự nhau. Nhìn chung mật độ dòng catốt tăng khi pH dung dịch tăng và mật độ dòng đạt cực đại tại pH = 5,0. Nếu tiếp tục tăng pH = 5,5 thì mật độ dòng lại giảm do pH cao, lượng  $\text{OH}^-$  trong dung dịch lớn, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hình thành HAp ngay trong lòng dung dịch, dẫn đến nồng độ ion trong dung dịch ban đầu giảm, làm giảm mật độ dòng.

Bảng 5 giới thiệu sự biến đổi khối lượng và chiều dày màng FHAp hình thành trên bề mặt điện cực TKG316L theo sự thay đổi pH. Nhìn chung khối lượng và chiều dày màng FHAp tăng lên khi pH tăng và đạt giá trị cực đại tương ứng  $4,89\text{ mg/cm}^2$  và  $15,6\text{ }\mu\text{m}$  tại pH = 5,0. Kết hợp với sự quan sát bằng mắt thường cho thấy màng FHAp tổng hợp trong dung dịch có pH = 4,3; 4,5 và 5,0 đồng nhất và sít chặt hơn so với màng tổng hợp trong dung dịch pH = 5,5 và ở giá trị pH này còn quan sát thấy kết tủa trắng ở trong lòng dung dịch, đồng thời khối lượng FHAp hình thành trên bề mặt TKG316L giảm. Điều này có thể được giải thích: khi pH cao thuận lợi cho quá trình sinh các ion tạo FHAp, nhưng đến một thời điểm nhất định lượng các ion này sinh ra lớn, xảy ra hiện tượng khuếch tán các ion  $\text{PO}_4^{3-}$  và  $\text{OH}^-$  từ bề mặt điện cực vào trong dung dịch và kết hợp ion  $\text{Ca}^{2+}$  tạo thành HAp (theo phương trình (10)) ngay trong dung dịch và phản ứng với F<sup>-</sup> để tạo FHAp vì vậy khối lượng FHAp tạo thành trên bề mặt TKG316L giảm. Từ kết quả nghiên cứu này cho phép lựa chọn pH thích hợp để tổng hợp màng FHAp là 5,0.



Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến đường cong phân cực của TKG316L trong DF2.

Bảng 5 Sự biến đổi khối lượng và chiều dày màng FHAp khi thay đổi pH.

| pH                               | 4,3 | 4,5  | 5,0  | 5,5 |
|----------------------------------|-----|------|------|-----|
| Khối lượng (mg/cm <sup>2</sup> ) | 2,9 | 3,5  | 4,89 | 2,5 |
| Chiều dày (μm)                   | 9,3 | 11,2 | 15,6 | 8,0 |

### 3.4. Ảnh hưởng của H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

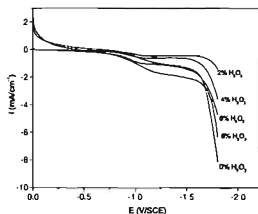
Quá trình tổng hợp màng FHAp bằng phương pháp quét thể catốt luôn xảy ra song song với quá trình khử nước để giải phóng H<sub>2</sub>, phản ứng này sẽ tiêu thụ một lượng điện năng lớn dẫn đến chi phí tổng hợp màng FHAp cao. Mặt khác sự thoát khí H<sub>2</sub> sẽ làm màng FHAp có độ rỗ xốp lớn do đó khả năng bám dính với nền giảm. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> là tác nhân oxy hóa mạnh có thể thay thế nước để tham gia phản ứng khử trên catốt sinh ra ion OH<sup>-</sup> [4].



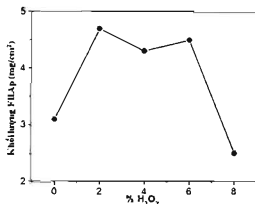
Để lựa chọn nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> thích hợp cho quá trình tổng hợp màng FHAp trên nền TKG316L bằng phương pháp quét thể, chúng tôi tiến hành đo đường cong phân cực catốt của điện cực TKG316L trong dung dịch DF2 với nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> thay đổi: 0 %; 2 %; 4 %; 6 % và 8 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> về khối lượng, tại nhiệt độ 25 °C (Hình 5). Nhìn chung các đường cong có hình dạng tương tự nhau, tuy nhiên khi có thêm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vào trong dung dịch tổng hợp thì mật độ dòng catốt giảm. Sự giảm này có thể được giải thích: khi điện thế tổng hợp FHAp trong khoảng 0 – -1,8 V/SCE thuận lợi cho quá trình tạo FHAp nhưng đồng thời quá trình điện phân nước cũng xảy ra, sinh ra nhiều OH<sup>-</sup> làm mật độ dòng tăng. Khi thêm H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> với hàm lượng nhỏ hơn 2 % đã làm giảm sự khử nước, do đó mật độ dòng catốt giảm, nhưng với hàm lượng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> từ 4 đến 8 % đủ lớn để làm tăng mật độ dòng catốt. Tuy nhiên khi nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 8 % dẫn đến lượng OH<sup>-</sup> sinh ra ở xung quanh bề mặt của catốt nhiều, do đó HAp không chỉ hình thành trên bề mặt điện cực mà còn hình thành ngay trong dung dịch ở khu vực quanh catốt, hiện tượng này có thể quan sát được bằng mắt thường với những kết tủa trắng lắng xuống đáy của bình điện hóa.

Hình 6 giới thiệu sự biến đổi khối lượng của màng FHAp thu được khi thay đổi % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Kết quả cho thấy khối lượng màng FHAp tổng hợp được tăng từ 3,09 ÷ 4,5 mg/cm<sup>2</sup> khi nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tăng từ 0 ÷ 8 %, ở nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 % màng FHAp có khối lượng lớn nhất 4,7 mg/cm<sup>2</sup> nhưng khi quan sát bề mặt điện cực thấy màng không đều trên toàn bộ bề mặt điện cực và màng có độ xốp cao. Với nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 8 %, khối lượng màng FHAp giảm xuống do lượng OH<sup>-</sup> sinh

ra trên bề mặt điện cực nhiều khuếch tán vào trong dung dịch và tạo FHAp trong lòng dung dịch vì vậy mà khối lượng FHAp giảm mạnh. Nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  ở 6 % cho màng FHAp có độ đồng đều trên toàn bộ bề mặt điện cực và bám dính tốt. Vì vậy chúng tôi chọn 6 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  cho quá trình tổng hợp màng FHAp bằng phương pháp điện hóa. Với khối lượng màng FHAp 4,5  $\text{mg}/\text{cm}^2$  tại nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  6 %, màng FHAp có chiều dày tương ứng 14,4  $\mu\text{m}$  theo phương trình (1).



Hình 5. Đường cong phân cực catốt của điện cực TKG316L trong dung dịch DF2 với nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  thay đổi 0÷8 %.

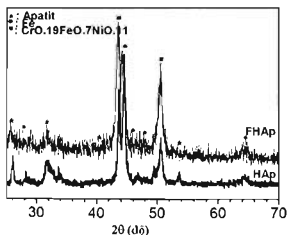


Hình 6. Sự biến đổi khối lượng FHAp theo nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 3.5. Phân tích hình thái cấu trúc của màng FHAp

Màng FHAp tổng hợp trong dung dịch DF2 với điều kiện: khoảng thế quét từ 0 đến -1,8 V/SCE, 5 vòng quét, nhiệt độ 25 °C, pH = 5,0 được phân tích thành phần pha, hình thái học bề mặt bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM).

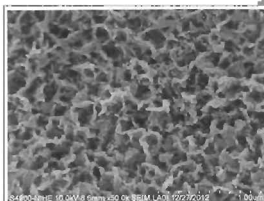
Phổ XRD của mẫu HAp (DF0) và FHAp (DF2) tổng hợp trên nền TKG316L được chỉ ra trên Hình 7. Phổ nhiễu xạ bao gồm hai pic nhiễu xạ đặc trưng cho FHAp tương ứng với góc  $2\theta = 26^\circ$  và  $32^\circ$ , hai pic này trùng với hai pic đặc trưng của màng HAp không pha tạp flo (tổng hợp trong dung dịch DF0) và tương ứng với khoảng cách giữa các mặt phân xạ (002) và (211). Đây cũng là hai pic đặc trưng cho họ apatit. Từ giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy màng FHAp tổng hợp được có dạng tinh thể và đơn pha.



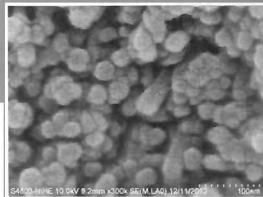
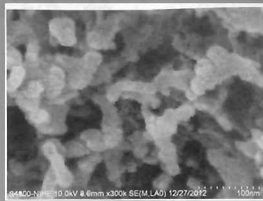
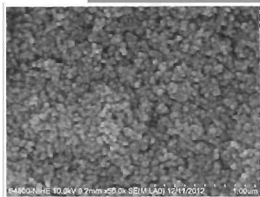
Hình 7. Phổ XRD của màng FHAp/TKG316L và HAp/TKG316L tổng hợp trong dung dịch DF2 và DF0 tương ứng, tại pH = 5, nhiệt độ 25 °C, 5 vòng quét trong khoảng điện thế từ 0 đến -1,8 V/SCE.

Hình ảnh SEM của màng HAp và FHAp trên nền TKG316L được chỉ ra trên Hình 8. Màng HAp có độ xốp cao và có hình dạng xương rồng, màng FHAp có dạng hình que với kích thước khoảng  $100 \times 30$  nm. Kết quả cho thấy flo đã làm thay đổi hình thái học bề mặt của HAp tổng hợp.

HAp



FHAp



Hình 8. Hình ảnh SEM của màng HAp và FHAp.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã lựa chọn được điều kiện tổng hợp màng FHAp bằng phương pháp quét thể catốt trong dung dịch có thành phần:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $3 \times 10^{-2}$  M +  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$   $1,8 \times 10^{-2}$  M +  $\text{NaNO}_3$  0,15 M +  $\text{H}_2\text{O}_2$  6 % + NaF 0,002 M; pH = 5,0 nhiệt độ 25 °C, với số vòng quét bằng 5 tương ứng với thời gian 30 phút, trong khoảng điện thế quét từ 0 đến -1,8 V/SCE. Kết quả phân tích bằng IR, XRD, SEM và EDX cho thấy màng FHAp có cấu trúc tinh thể dạng hình que, kích thước khoảng  $100 \times 30$  nm, đơn pha với góc 2 $\theta$  đặc trưng ở 26° và 32°. Trong phân tử FHAp có chứa các nhóm chức đặc trưng: F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> và PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> và trong thành phần của màng FHAp với tỉ lệ % khối lượng lớn nhất của F<sup>-</sup> có mặt trong màng HAp là 1,7 % tương ứng với công thức phân tử  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-0,9}\text{F}_{0,9}$ .

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yung-Chin Yang, Edward Chang - Measurements of residual stresses in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on titanium alloy, Surface & Coatings Technology 190 (2005) 122-131.

2. Qiuhua Yuan, Teresa Diane Golden - Electrochemical study of hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates, *Thin Solid Films* **518** (2009) 55–60.
3. Andrei V. Stanishevsky, Samuel Holliday - Mechanical properties of sol–gel calcium titanate bioceramic coatings on titanium, *Surface & Coatings Technology* **202** (2007) 1236–1241.
4. Dong-Yang Lin, Xiao-Xiang Wang - Electrodeposition of hydroxyapatite coating on CoNiCrMo substrate in dilute solution, *Surface & coatings Technology* **204** (2010) 3205–3213.
5. Jian Wang, Yonglie Chao, Qianbing Wan, Zhimin Zhu, Haiyang Yu - Fluoridated hydroxyapatite coatings on titanium obtained by electrochemical deposition, *Acta Biomaterialia* **5** (2009) 1798–1807.
6. Sivakumar M., Manjubala I. Preparation of hydroxyapatite/fluoro-apatite-zirconia composites using corals for biomedical applications, *Mater. Lett.* **50** (2001) 199–205.
7. Cavalli M., Gnappi G., Montenero A., Bersani D., Lottici P. P., Laciulis S., et al. - Hydroxy-and Fluorapatite films on Ti alloy substrates: sol-gel preparation and characterization, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 3253–3260.
8. Zhang S., Xianting Z., Yongsheng W., Kui C., Wenjian W. - Adhesion strength of sol-gel derived fluoridated hydroxyapatite coatings, *Surf. Coat. Tech.* **200** (2006) 6350–6354.
9. Baronov S. M., Tumanov S. V., Fadeeva I. V., Bibikov V. Y. - Environment effect on the strength of hydroxy-and fluorohydroxyapatite ceramics, *Inorg Mater* **39** (2003) 877–880.
10. Lee E. J., Lee S. H., Kim H. W., Kong Y. M., Kim H. E. - Fluoridated apatite coatings on titanium obtained by electron-beam deposition, *Biomaterials* **26** (2005) 3843–3851.
11. Kim H. W., Kong Y. M., Bea C. J., Noh Y. I., Kim H. E. - Sol-gel derived fluor-hydroxyapatite biocoatings on zirconia substrate, *Biomaterials* **25** (2004) 2919–2929.
12. Cheng K., Weng W., Qu H., Du P., Shen G., Han G., et al. - Sol-gel preparation and in vitro test of fluorapatite/hydroxyapatite films, *J. Biomed. Mater. Res. B* **69** (2004) 33–37.
13. Qu H., Wei M. - The effect of fluoride contents in fluoridated hydroxyapatite on osteoblast behavior, *Acta Biomater* **2** (2006) 113–119.
14. Kim H. W., Kim H. E., Knowles J. C. - Fluor-hydroxyapatite sol-gel coating on titanium substrate for hard tissue implants, *Biomaterials* **25** (2004) 3351–3358.
15. Chen Y., Miao X. - Thermal and chemical stability of fluorohydroxyapatite ceramics with different fluorine contents, *Biomaterials* **26** (11) (2005) 1205–1210.
16. Kuo M. C., Yen S. K. - The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature, *Materials Science and Engineering C* **20** (2002) 153–160.

## ASBTRACT

### ELECTRODEPOSITION OF FLUORIDATED HYDROXYAPATITE COATING ON 316L STAINLESS STEEL

Pham Thi Nam<sup>\*</sup>, Nguyen Thu Phuong, Dinh Thi Mai Thanh

*Institute for Tropical Technology, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi*

<sup>\*</sup>Email: [ptnam@itt.vast.vn](mailto:ptnam@itt.vast.vn)

Fluoridated hydroxyapatite (FHAp) coatings were deposited on 316L stainless steel substrates using an electrochemical technique. Different concentrations of F<sup>-</sup> ions were incorporated into the apatite structure by adding NaF into the electrolyte. The coatings were uniform and dense, with a thickness from 6.07 to 9.58  $\mu\text{m}$  when the F<sup>-</sup> concentration increased from 0 to 0.003 M. Analysis of IR, EDX, X-ray and SEM characterizations showed that F<sup>-</sup> ions doped on HAp with volume percentage of 1.7 % when the concentration of F<sup>-</sup> added to 0.002 M, FHAp coating has structure of rod-shaped crystals with size of about 100 nm and characteristics of the FHAp molecule structure.

**Keywords:** fluoridated hydroxyapatite, electrochemical, doped, 316LSS.