

## Tổng hợp điện hóa màng natri hydroxyapatit trên nền thép không gỉ 316L

Võ Thị Hạnh<sup>1,2\*</sup>, Phạm Thị Năm<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Thơm<sup>1</sup>, Đỗ Thị Hải<sup>2</sup>, Đinh Thị Mai Thanh<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

<sup>2</sup> Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa Chất

Đến Tòa soạn 23-9-2016; Chấp nhận đăng 26-6-2017

### Abstract

Sodium dope hydroxylapatite (NaHAp) were deposited on the 316L stainless steel (316L SS) substrates by electrodeposition technique. The influences of precursor solution concentration, scanning potential ranges, scanning times, scanning rates and temperature to deposit NaHAp coating were researched. The analytical results of FTIR, SEM, Xray, AAS, thickness and adhesion of the obtained coating at the solution containing  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $3 \times 10^{-2}$  M,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$   $1.8 \times 10^{-2}$  M and  $\text{NaNO}_3$  0.06 M; scanning potential ranges of 0÷-1.7 V/SCE; scanning times of 5; scanning rates of 5 mV/s showed that NaHAp coating was single phase, plate shape, dense and uniform with average size about  $150 \times 25$  nm, thickness 7.8  $\mu\text{m}$ , adhesion strength 7.16 MPa and  $\text{Na}^+$  ions doped on HAp with mass percentage of 1.5 %.

**Keywords.** 316L SS, electrochemical deposition, sodium dope hydroxyapatite coating.

### 1. MỞ ĐẦU

Thép không gỉ 316L (TKG316L) được sử dụng trong ngành phẫu thuật chỉnh hình và nha khoa vì khả năng chống ăn mòn và khả năng tương thích sinh học cao trong môi trường sinh lý. Tuy nhiên, một số trường hợp khi cấy ghép vào cơ thể, các mô tế bào không thể phát triển trên nền TKG316L [1]. Ngoài ra, thép không gỉ khi để quá lâu trong môi trường sinh lý có thể bị ăn mòn cục bộ, tạo ra các sản phẩm có hại cho cơ thể [2]. Để cải thiện điều này, các nhà khoa học đã nghiên cứu phủ lên nền thép không gỉ màng hydroxyapatit.

Hydroxyapatit (HAp) là hợp chất có công thức hóa học  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Trong tự nhiên, HAp là thành phần chính trong xương, răng và mô cứng của người và động vật có vú. HAp tổng hợp có cấu trúc và hoạt tính sinh học tương tự HAp tự nhiên nên được ứng dụng nhiều trong lĩnh vực y sinh [3]. Màng HAp được phủ lên kim loại và hợp kim dùng trong y sinh để kích thích độ bám dính và sự kết nối mạnh mẽ giữa xương vật chủ và vật liệu cấy ghép [4]. Ngoài ra, màng HAp có khả năng bảo vệ cho bề mặt kim loại nền chống lại sự ăn mòn trong môi trường sinh học và ngăn cản sự giải phóng ion kim loại từ nền vào môi trường.

Màng HAp được tổng hợp trên nền kim loại bằng nhiều phương pháp như sol-gel [5], phun plasma [6], mạ xung laze [7] và điện hóa [8]...

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, màng tạo ra có độ tinh khiết cao và hệ phản ứng đơn giản.

Natri là một nguyên tố vi lượng có mặt trong khoáng xương và răng tự nhiên, với vai trò làm tăng quá trình trao đổi chất, kích thích tế bào xương phát triển, tăng cường bám dính các tế bào và thúc đẩy sự chuyển hóa xương [8]. Do đó, nguyên tố natri được đưa vào màng HAp nhằm tăng khả năng tương thích sinh học. Ngoài ra, sự có mặt của ion  $\text{Na}^+$  và  $\text{NO}_3^-$  trong dung dịch tổng hợp sẽ làm tăng độ dẫn và hiệu suất tổng hợp màng bằng phương pháp điện hóa.

Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu kết quả nghiên cứu tổng hợp màng HAp pha tạp Na (NaHAp) trên nền TKG316L bằng phương pháp điện hóa trong dung dịch chứa  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  và  $\text{Na}^+$  với sự thay đổi các điều kiện tổng hợp như khoảng quét thế, nồng độ  $\text{Na}^+$ , số lần quét, tốc độ quét và nhiệt độ.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Điều kiện tổng hợp NaHAp

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 NaHAp có kích thước là  $1 \times 10 \times 0,2$  cm, diện tích làm việc  $1 \text{ cm}^2$ , đánh bóng bằng giấy nhám.

Sau đó, mẫu được rửa sạch và để khô ở nhiệt độ phòng.

Màng NaHAP được tổng hợp bằng phương pháp quét thể catốt trên nền TKG316L trong bình điện hóa chứa 80 mL dung dịch gồm muối  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  và  $\text{Na}^+$  có thành phần và được ký hiệu:

DNa1:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $3 \times 10^{-2}$  M +  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$   $1,8 \times 10^{-2}$  M +  $\text{NaNO}_3$  0,04 M.

DNa2:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $3 \times 10^{-2}$  M +  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$   $1,8 \times 10^{-2}$  M +  $\text{NaNO}_3$  0,06 M.

DNa3:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $3 \times 10^{-2}$  M +  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$   $1,8 \times 10^{-2}$  M +  $\text{NaNO}_3$  0,08 M.

Màng NaHAP được tổng hợp trong điều kiện thay đổi khoảng quét thế: 0÷-1,5; 0÷-1,7; 0÷-1,9 và 0÷-2,1 V/SCE; nhiệt độ: 25, 35, 50, 60 và 70 °C; số lần quét 1, 3, 5, 7 và 10 lần; tốc độ quét: 3, 4, 5, 6 và 7 mV/s trong bình điện hoá 3 điện cực: điện cực đối platin dạng lá mỏng có diện tích 1  $\text{cm}^2$ , điện cực so sánh calomen bão hoà KCl (SCE) và điện cực làm việc là vật liệu nền TKG316L. Quá trình tổng hợp được thực hiện trên máy Autolab PGSTAT 30 (Hà Lan). Điện lượng của quá trình được xác định bằng cách lấy tích phân từ điểm đầu đến điểm cuối trong đường cong phân cực catot, giá trị điện lượng được lấy trên phần mềm potentiostat trên máy Autolab.

## 2.2. Xác định các đặc tính của màng NaHAP

Màng NaHAP được xác định thành phần các nhóm chức bằng phương pháp IR trên máy FT-IR 6700 của hãng Nicolet với kỹ thuật ép viên KBr. Thành phần pha của NaHAP được ghi trên máy SIEMENS D5005 Bruker (Đức), với các điều kiện bức xạ  $\text{CuK}_\alpha$ , bước sóng  $\lambda = 1,5406$  Å, cường độ dòng điện 30 mA, điện áp 40 kV, góc quét  $2\theta$  trong khoảng  $10 \div 70^\circ$ , tốc độ quét 0,030 °/giây. Thành phần các nguyên tố có mặt trong màng NaHAP được xác định bằng phương pháp hấp phụ nguyên tử trên máy Perkin-Elmer 3300. Hình thái học bề mặt màng NaHAP xác định bằng phương pháp SEM trên thiết bị điện tử quét Hitachi S4800 (Nhật Bản). Chiều dày màng được xác định theo tiêu chuẩn ISO 4288-1998 trên máy Alpha-Step IQ (KLA-Tencor - Mỹ). Độ bám dính của màng được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D4541 trên máy Positest ATA.

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X có thể tính được đường kính trung bình của tinh thể HAP theo công thức Scherer [9]: 
$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

Trong đó: D là đường kính tinh thể (nm),  $\lambda$  là bước sóng (nm); ở đây  $\lambda = 0,15406$  nm, B (rad) là độ rộng của pic tại nửa chiều cao của pic đặc trưng, B (rad) được tính từ B (°) theo công thức sau:  $B \text{ (rad)} = B \text{ (°)} \times \pi/180$ ,  $\theta$  - góc nhiễu xạ (°).

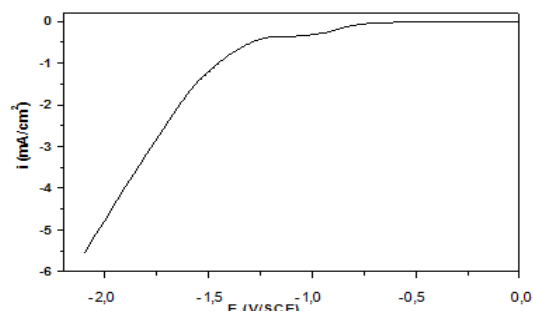
HAP có mạng tinh thể hệ lục giác với  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Từ giản đồ nhiễu xạ tia X xác định được giá trị khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể (d), từ đó xác định được giá trị hằng số mạng a, b, c theo công thức 2 [10].

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + kh + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

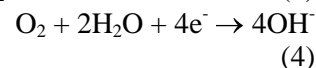
## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Đường cong phân cực

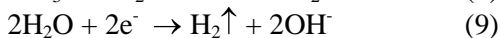
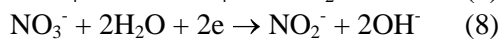
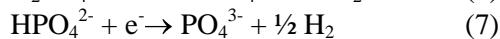
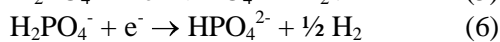
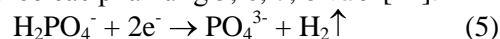
Hình 1 giới thiệu đường cong phân cực catốt của điện cực TKG316L trong dung dịch DNa2. Tiến hành phân cực trong khoảng thế từ 0÷-2,1 V/SCE với tốc độ quét thế 5 mV/s và nhiệt độ 50 °C. Từ hình dạng đường cong phân cực cho thấy: trong khoảng điện thế 0÷-0,7 V/SCE, mật độ dòng điện gần như không đổi và xấp xỉ 0 vì không có phản ứng khử nào xảy ra; khoảng thế -0,7÷-1,2 V/SCE, mật độ dòng tăng nhẹ tương ứng với quá trình khử  $\text{H}^+$ , khử  $\text{O}_2$  hoà tan trong nước theo phản ứng 3 và 4 [11].



Hình 1: Đường cong phân cực catốt của điện cực TKG316L trong dung dịch DNa2

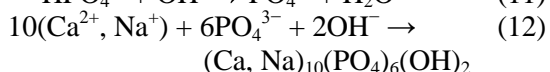


Khoảng điện thế -1,2÷-2,1 V/SCE, mật độ dòng điện tăng mạnh theo sự tăng điện thế, ở giai đoạn này xảy ra phản ứng khử ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , khử  $\text{NO}_3^-$  và khử nước theo các phản ứng 5, 6, 7, 8 và 9 [11].



Khi  $\text{OH}^-$  được tạo ra trên bề mặt điện cực thúc đẩy các phản ứng hình thành NaHAP theo phản ứng 10, 11, 12. Do đó, trên bề mặt điện cực quan sát thấy có sự hình thành màng NaHAP màu trắng [12].



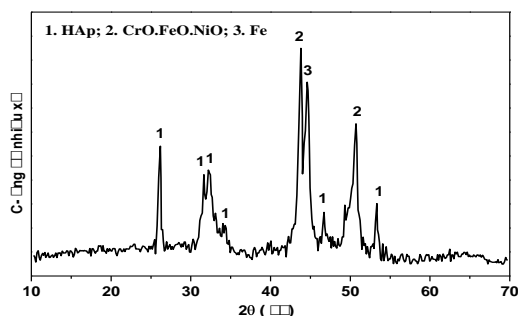


vậy, màng NaHAp tổng hợp được có dạng tinh thể và đơn pha của HAp.

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

Kết quả phân tích thành phần các nguyên tố Ca, P và Na có trong màng NaHAp tổng hợp trong các dung dịch có nồng độ  $\text{NaNO}_3$  khác nhau DNa1, DNa2 và DNa3 bằng phương pháp AAS được chỉ ra trong bảng 1. Kết quả cho thấy, với 3 nồng độ  $\text{NaNO}_3$  khác nhau cho tỷ lệ nguyên tử (Ca+ 0,5 Na)/P nằm trong khoảng 1,60÷1,63, tỷ lệ này gần giống tỷ lệ của Ca/P trong xương (1,67) do các phản ứng tạo NaHAp không đạt hiệu suất 100%. Tỷ lệ nguyên tử Na/Ca tăng với sự tăng nồng độ  $\text{NaNO}_3$ . Tuy nhiên để đáp ứng được yêu cầu thu được màng có tỷ lệ Na/Ca  $\leq 0,102$  tương tự như trong xương tự nhiên [13] thì dung dịch DNa1 và DNa2 thích hợp, dung dịch DNa3 có tỷ lệ Na/Ca vượt quá thành phần trong xương tự nhiên. Do đó DNa2 được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

Màng NaHAp tổng hợp trong dung dịch DNa2 được xác định thành phần pha bằng nhiễu xạ tia X (hình 2). Từ giản đồ XRD cho thấy xuất hiện các pic đặc trưng cho pha của HAp mà không thấy sự có mặt của các pha khác. Hai vạch nhiễu xạ đặc trưng cơ bản nhất của HAp ở vị trí góc nhiễu xạ  $2\theta \approx 32^\circ$  tương ứng với mặt tinh thể có chỉ số Miller (211) và ở vị trí  $2\theta \approx 26^\circ$  tương ứng với mặt tinh thể có chỉ số Miller (002). Ngoài ra, còn tồn tại một số các vạch đặc trưng khác với cường độ nhỏ hơn ở vị trí  $2\theta \approx 33, 46, 54^\circ$  tương ứng với các mặt (300), (222) và (004). Bên cạnh đó cũng xuất hiện pic của Fe tại  $2\theta \approx 45^\circ$  và của hỗn hợp oxit  $\text{CrO} \cdot 19\text{FeO} \cdot 7\text{NiO}$  tại góc  $2\theta \approx 44^\circ$  và  $51^\circ$  đặc trưng cho nền TKG316L. Như



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng NaHAp tổng hợp trong DNa2, 50 °C, 5 lần quét, khoảng quét 0÷-1,7 V/SCE, tốc độ quét 5 mV/s

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X tính được đường kính tinh thể NaHAp khoảng 106 nm theo công thức Scherrer (phương trình 1) và giá trị khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể ( $d$ ) tại mặt phẳng (002) và (211). So sánh mẫu HAp tổng hợp được theo tiêu chuẩn NIST [10] cho thấy các giá trị  $d$  tại các mặt phẳng (hkl) và các giá trị hằng số mạng  $a, b, c$  giảm (bảng 2). Nguyên nhân do bán kính ion  $\text{Na}^+$  (0,95 Å) nhỏ hơn bán kính của  $\text{Ca}^{2+}$  (0,99 Å) nên khi thay thế  $\text{Ca}^{2+}$  bằng  $\text{Na}^+$  dẫn đến đường kính tinh thể NaHAp nhỏ hơn HAp.

Bảng 2: Giá trị khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể và giá trị các hằng số mạng của màng NaHAp tổng hợp so với tiêu chuẩn NIST

|             | NIST (HAp) | NaHAp |
|-------------|------------|-------|
| $d(002)$    | 3,44       | 3,438 |
| $d(211)$    | 2,82       | 2,815 |
| $a = b$ (Å) | 9,41       | 9,393 |
| $c$ (Å)     | 6,44       | 6,436 |

Bảng 1: Kết quả AAS của màng NaHAp tổng hợp khi thay đổi nồng độ  $\text{NaNO}_3$  ở 50 °C, 5 lần quét trong khoảng thế 0÷-1,7 V/SCE với tốc độ quét 5 mV/s

| Dung dịch | % khối lượng các nguyên tố |        | Na / Ca | (0,5 Na+ Ca) / P | Na / Ca trong xương |
|-----------|----------------------------|--------|---------|------------------|---------------------|
| DNa1      | Na                         | 0,321  | 0,0155  | 1,63             | $\leq 0,102$        |
|           | Ca                         | 36,086 |         |                  |                     |
|           | P                          | 17,252 |         |                  |                     |
| DNa2      | Na                         | 1,5    | 0,0785  | 1,60             |                     |
|           | Ca                         | 33,2   |         |                  |                     |
|           | P                          | 16,8   |         |                  |                     |
| DNa3      | Na                         | 2,2    | 0,1156  | 1,63             |                     |
|           | Ca                         | 33,09  |         |                  |                     |
|           | P                          | 16,6   |         |                  |                     |

### 3.3. Ảnh hưởng của khoảng quét thế

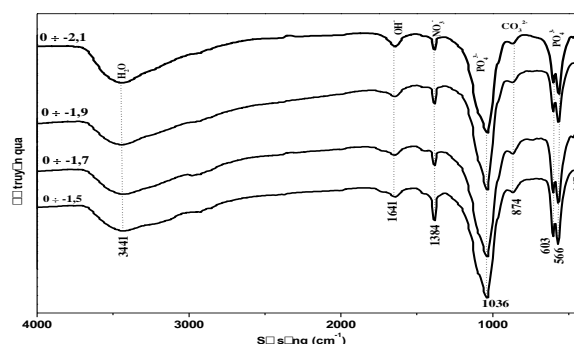
Kết quả biểu diễn sự biến đổi điện lượng quá

trình tổng hợp, khối lượng, độ bám dính và chiều dày của màng khi thay đổi khoảng quét thế thể hiện ở bảng 3. Điện lượng của quá trình tổng hợp tăng

khi mở rộng khoảng quét thế. Theo định luật Faraday, điện lượng tổng hợp tăng, khối lượng màng NaHAp thu được tăng. Tuy nhiên, khối lượng màng NaHAp thu được trên nền TKG316L chỉ tăng và đạt giá trị cực đại 2,45 mg/cm<sup>2</sup> tương ứng với chiều dày màng 7,8 μm khi điện lượng tăng đến 3,23 C tương ứng khoảng quét thế mở rộng đến -1,7 V/SCE. Nếu tiếp tục mở rộng khoảng quét thế, tương ứng điện lượng tổng hợp tăng nhưng khối lượng và chiều dày màng thu được trên bề mặt TKG316L giảm. Kết quả đo khối lượng và chiều dày màng phù hợp với kết quả đo độ bám dính. Với khoảng quét thế 0÷-1,5 V/SCE, NaHAp hình thành rất ít (1,0 mg/cm<sup>2</sup>) và bám chặt lên bề mặt kim loại nền nên độ bám dính đạt giá trị cao nhất 13,22 MPa. Giá trị bám dính này cao gần bằng giá trị độ bám dính của keo giát với nền (15 MPa) do trong khoảng thế này NaHAp hình thành ít (1,0 mg/cm<sup>2</sup>) không đủ để che phủ toàn bộ bề mặt thép không gỉ nên giá trị độ bám dính có sự đóng góp của keo thử bám dính với nền. Với khoảng quét thế rộng hơn, khối lượng NaHAp tăng và độ bám dính giảm. Hiện tượng này được giải thích: khoảng quét thế rộng về phía catốt, điện lượng của quá trình tổng hợp tăng dẫn đến sự hình thành các ion OH<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> nhiều trên bề mặt điện cực, khuếch tán vào trong lòng dung dịch và kết hợp với Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> tạo thành NaHAp ngay trong lòng dung dịch mà không bám lên nền TKG. Mặt khác, khi điện thế catốt lớn thuận lợi cho quá trình điện phân nước sinh khí H<sub>2</sub> trên bề mặt điện cực thép không gỉ 316L làm cho màng NaHAp rỗ xốp và giảm độ bám dính với nền.

Hình 3 giới thiệu phổ hồng ngoại của màng NaHAp trong khoảng bước sóng từ 4000 cm<sup>-1</sup> đến 400 cm<sup>-1</sup> được tổng hợp ở tổng hợp ở các khoảng

quét thế khác nhau. Phổ IR của các mẫu thu được đều có hình dạng tương tự nhau và có các pic đặc trưng cho dao động của các nhóm chức trong phân tử NaHAp. Pic dao động tại số sóng 1036, 603, 566 và 447 cm<sup>-1</sup> đặc trưng dao động của nhóm PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; Pic hấp phụ ở vị trí 3441 và 1641 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của nhóm OH<sup>-</sup>. Ngoài ra, còn có pic đặc trưng cho nhóm NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ở vùng 1384 cm<sup>-1</sup> và pic đặc trưng của nhóm CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ở vùng 874 cm<sup>-1</sup>. Sự có mặt của ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> và ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> trong mẫu do: ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> có mặt trong dung dịch và thời gian tổng hợp dài dẫn đến sự bám ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> lên bề mặt mẫu; ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> tạo thành do phản ứng giữa khí CO<sub>2</sub> hòa tan từ không khí với ion OH<sup>-</sup> có mặt trong dung dịch.



Hình 3: Phổ IR của màng NaHAp tổng hợp trong dung dịch DNa2 ở 50 °C, 5 lần quét, 5 mV/s với các khoảng quét thế khác nhau

Từ kết quả phân tích phổ FTIR, khối lượng, độ bám dính và chiều dày màng cho thấy màng NaHAp tổng hợp trong khoảng quét thế 0÷-1,7 V/SCE là phù hợp nhất và được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 3: Sự biến đổi điện lượng, khối lượng, độ bám dính và chiều dày của màng NaHAp tổng hợp trong dung dịch DNa2 ở 50 °C, 5 lần quét, 5 mV/s với các khoảng quét thế khác nhau

| Khoảng thế (V/SCE) | Điện lượng Q (C) | Khối lượng (mg/cm <sup>2</sup> ) | Chiều dày (μm) | Độ bám dính (MPa) |
|--------------------|------------------|----------------------------------|----------------|-------------------|
| 0÷-1,5             | 0,41             | 1,00                             | 3,2            | 13,22             |
| 0÷-1,7             | 3,23             | 2,45                             | 7,8            | 7,16              |
| 0÷-1,9             | 4,29             | 1,82                             | 5,8            | 7,08              |
| 0÷-2,1             | 6,57             | 1,67                             | 5,3            | 6,98              |

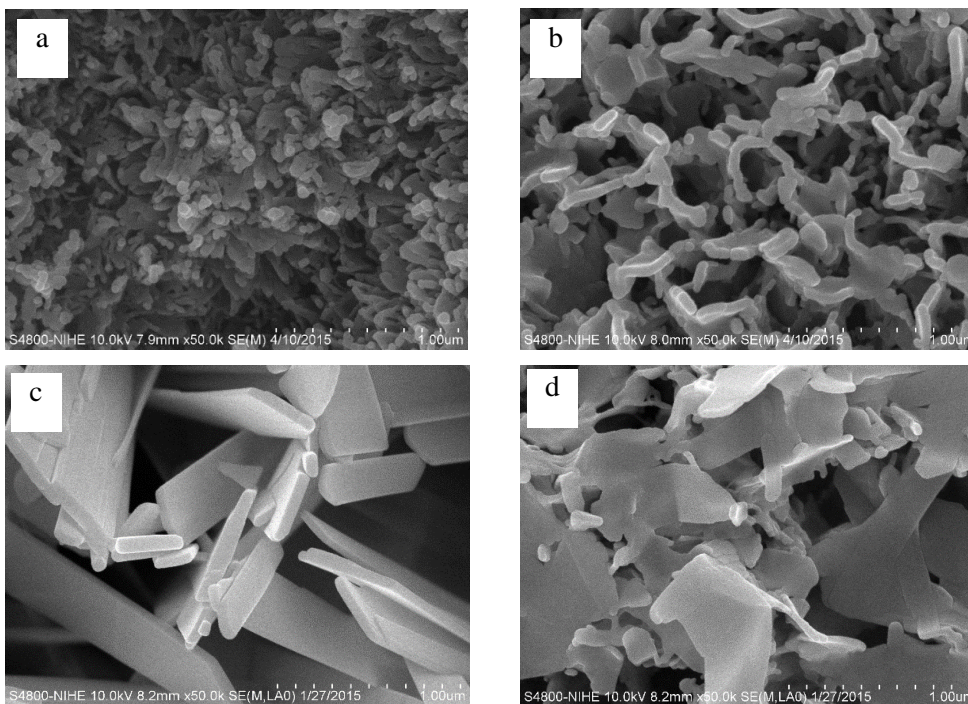
### 3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Hình ảnh SEM của màng NaHAp tổng hợp trong dung dịch DNa2 ở các nhiệt độ khác nhau được chỉ ra trên hình 4. Kết quả cho thấy nhiệt độ tổng hợp có ảnh hưởng lớn đến hình dạng cũng như kích thước của NaHAp. Nhiệt độ phản ứng 25 °C và 35 °C, màng NaHAp thu được ở dạng que và phiến nhỏ (hình 4 a, b). Nhiệt độ tăng lên 50 °C, màng NaHAp

có dạng tấm với kích thước lớn hơn và đồng đều (hình 4c). Ở 60 °C các tinh thể màng NaHAp thu được ở dạng phiến và xốp (hình 4d).

Các kết quả XRD cho thấy nhiệt độ có ảnh hưởng lớn đến thành phần pha của màng tổng hợp (hình 5). Với màng tổng hợp 25 và 35 °C, thành phần chính của màng là brushit (đicanxi photphat đihydrat, DCPD, CaHPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) tại góc nhiễu xạ 2θ ≈ 12 ° và 24 ° và HAp là thành phần phụ tại góc

nhiều xạ  $2\theta \approx 26^\circ$  và  $32^\circ$ . Ở nhiệt độ cao hơn ( $50^\circ$  và  $60^\circ\text{C}$ ) pha của DCPD đã mất hoàn toàn và màng thu được chỉ có pha của HAp. Ngoài ra cũng xuất hiện một số pic đặc trưng cho nền TKG316L. Kết quả này được giải thích do nhiệt độ đã ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng tạo  $\text{OH}^-$  (phản ứng 4, 8 và 9). Khi nhiệt độ phản ứng lớn, tốc độ phản ứng tăng, lượng  $\text{OH}^-$  sinh ra nhiều, ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  đã chuyển đổi hoàn toàn thành ion  $\text{PO}_4^{3-}$  (phản ứng 11) nên màng thu được đơn pha của HAp. Nhiệt độ phản ứng thấp lượng  $\text{OH}^-$  sinh ra ít không đủ để chuyển đổi hoàn toàn ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  thành ion  $\text{PO}_4^{3-}$ , do đó ngoài sự hình thành HAp (phản ứng 12) còn có sự hình thành DCPD (phản ứng 13). Từ các kết quả thu được kết hợp với quan sát bề mặt mẫu bằng mắt thường lựa chọn nhiệt độ phù hợp cho quá trình tổng hợp màng NaHAp là  $50^\circ\text{C}$ .

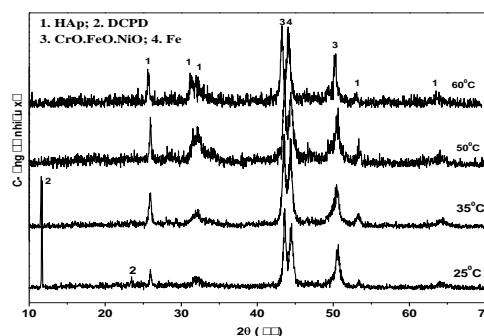
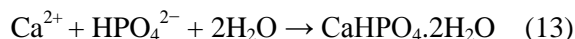


Hình 4: Hình ảnh SEM của màng NaHAp tổng hợp trong dung dịch DNa2, 5 lần quét, khoảng quét thế  $0 \div -1,7$  V/SCE, tốc độ quét 5 mV/s và ở nhiệt độ:  $25^\circ\text{C}$  (a),  $35^\circ\text{C}$  (b),  $50^\circ\text{C}$  (c),  $60^\circ\text{C}$  (d)

### 3.5. Ảnh hưởng của số lần quét

Sự biến đổi điện lượng quá trình tổng hợp, khối lượng, chiều dày và độ bám dính của màng NaHAp tổng hợp khi số lần quét thế thay đổi từ 1÷10 lần được thể hiện trên bảng 4. Kết quả cho thấy số lần quét tăng từ 1 lần đến 5 lần, điện lượng tăng từ 0,74 đến 3,23 C, khối lượng và chiều dày màng tăng nhưng độ bám dính giảm. Với điện lượng 0,74 C (1 lần quét), độ bám dính của màng đạt 13,41 MPa gần bằng độ bám dính của keo giát với nền TKG316L (15 MPa). Giá trị độ bám dính này có một phần bám dính của keo giát với nền do màng hình

Tổng hợp điện hóa màng natri hydroxyapatit...



Hình 5: Giải đồ XRD của màng NaHAp tổng hợp trong dung dịch DNa2 ở các nhiệt độ:  $25^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  và  $60^\circ\text{C}$  với 5 lần quét, tốc độ quét 5 mV/s và khoảng quét thế  $0 \div -1,7$  V/SCE

thành ít và mỏng (với khối lượng  $0,52 \text{ mg/cm}^2$ , chiều dày  $1,6 \mu\text{m}$ ) không đủ dày để che phủ hoàn toàn bề mặt nền. Khi điện lượng tăng lên 3,23 C (5 lần quét) màng NaHAp thu được che phủ đồng đều trên nền TKG316L với chiều dày  $7,8 \mu\text{m}$  và độ bám dính 7,16 MPa. Nếu tiếp tục tăng số lần quét lên 7 và 10 lần, điện lượng tăng nhưng khối lượng, chiều dày và độ bám dính của màng giảm. Khối lượng và độ bám dính của màng giảm là do màng tổng hợp với điện lượng lớn (4,07 và 5,2 C ứng 7 và 10 lần quét) lượng ion  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{OH}^-$  hình thành nhiều đã khuếch tán từ bề mặt điện cực vào trong dung dịch kết hợp với  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Na}^+$  hình thành NaHAp ngay



trong lòng dung dịch mà không bám trên bề mặt điện cực. Mặt khác khi điện lượng tăng, lượng  $H_2$  sinh ra lớn, làm cho màng bị rỗ xốp nên độ bám dính giảm.

Hình ảnh SEM của màng NaHAp được tổng hợp khi điện lượng tổng hợp 2,21 C ứng với 3 lần quét cho thấy HAp hình thành có dạng tấm với kích thước lớn. Điện lượng tổng hợp tăng lên 3,23 C (5

lần quét), màng NaHAp dạng phiến, kích thước nhỏ khoảng  $150 \times 25$  nm, sắp xếp đặc khít và đồng nhất. Với điện lượng 4,07 C ứng 7 lần quét màng NaHAp có hình dạng không đều (dạng phiến và dạng cuống lá) (hình 6). Từ các kết quả thu được điện lượng 3,23 C tương ứng với 5 lần quét thể được lựa chọn cho quá trình tổng hợp màng NaHAp.

**Bảng 4:** Sự biến đổi điện lượng, khối lượng, độ bám dính và chiều dày của màng khi thay đổi số lần quét trong dung dịch DNa2, khoảng quét thế  $0 \div -1,7$  V/SCE, 5 mV/s, 50 °C

| Số lần quét | Điện lượng Q (C) | Khối lượng ( $mg/cm^2$ ) | Chiều dày ( $\mu m$ ) | Độ bám dính (MPa) |
|-------------|------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------|
| 1           | 0,74             | 0,52                     | 1,6                   | 13,41             |
| 3           | 2,21             | 1,50                     | 4,7                   | 7,24              |
| 5           | 3,23             | 2,45                     | 7,8                   | 7,16              |
| 7           | 4,07             | 1,27                     | 4,1                   | 6,32              |
| 10          | 5,20             | 1,05                     | 3,4                   | 6,01              |

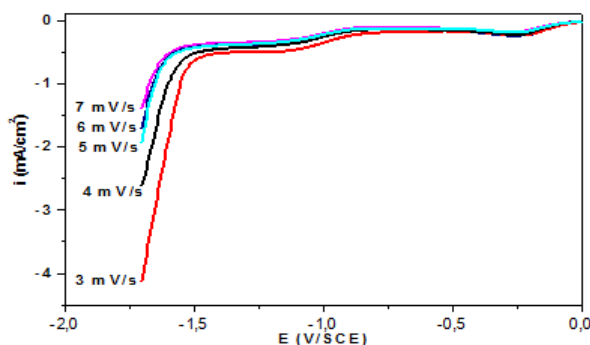


**Hình 6:** Hình ảnh SEM của màng NaHAp tổng hợp trong dung dịch DNa2, khoảng quét thế  $0 \div -1,7$  V/SCE, 5 mV/s, 50 °C với số lần quét khác nhau: 3 lần quét (a), 5 lần quét (b) và 7 lần quét (c)

### 3.6. Ảnh hưởng của tốc độ quét

Hình 7 biểu diễn ảnh hưởng của tốc độ quét thế đến đường cong phân cực trong khoảng  $0 \div -1,7$  V/SCE của TKG316L trong dung dịch DNa2. Kết quả chỉ ra rằng mật độ dòng catốt giảm khi tốc độ quét thế tăng, do khi tăng tốc độ quét thế tương ứng thời gian tổng hợp giảm, điện lượng của quá trình tổng hợp giảm, lượng ion  $OH^-$ ,  $PO_4^{3-}$  hình thành trên bề mặt điện cực giảm dẫn đến mật độ dòng giảm, lượng HAp hình thành giảm.

Điện lượng, khối lượng, chiều dày và độ bám dính của màng NaHAp tổng hợp ở 50 °C khi thay đổi tốc độ quét được chỉ ra trong bảng 5. Kết quả cho thấy với 5 lần quét trong khoảng thế  $0 \div -1,7$  V/SCE điện lượng giảm từ 5,09 xuống 3,23 C nhưng khối lượng tăng từ 1,95 lên 2,45  $mg/cm^2$  tương ứng chiều dày tăng từ 6,2 lên 7,8  $\mu m$  và độ bám dính tăng từ 6,2 lên 7,16 MPa khi tốc độ quét thế tăng từ 3 đến 5 mV/s. Nếu tiếp tục tăng tốc độ quét lên 6 và 7 mV/s tương ứng điện lượng giảm xuống 2,21 và 1,85 C, khối lượng và chiều dày màng giảm nhưng độ bám dính của màng lại tăng lên 7,78 và 10,64



**Hình 7:** Đường cong phân cực catốt của điện cực TKG316L trong dung dịch DNa2, 50 °C, 5 lần quét, khoảng quét thế  $0 \div -1,7$  V/SCE với tốc độ quét thế thay đổi từ 3 đến 7 mV/s

MPa. Kết quả này được giải thích: tốc độ quét thế chậm, điện lượng lớn, lượng các ion  $OH^-$ ,  $PO_4^{3-}$  hình thành nhiều xảy ra hiện tượng khuếch tán vào trong lòng dung dịch và kết hợp với  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  tạo thành NaHAp ngay trong dung dịch mà không bám dính vào bề mặt nền. Đồng thời, điện lượng lớn, lượng khí  $H_2$  sinh ra nhiều làm cho màng HAp bị rỗ và xốp

nên màng bị bong tróc, độ bám dính kém. Với tốc độ quét thể nhanh, điện lượng nhỏ, lượng các ion OH<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> hình thành ít nên khối lượng NaHAp tạo thành

ít. Vì vậy, tốc độ quét thể phù hợp cho quá trình tổng hợp màng NaHAp trên nền TKG316L là 5 mV/s.

**Bảng 5:** Sự biến đổi điện lượng, khối lượng, độ bám dính và chiều dày của màng NaHAp tổng hợp trong DNa2, 0 ÷ -1,7 V/SCE, 5 lần quét, 50 °C với tốc độ quét thể khác nhau

| Tốc độ quét (mV/s) | Điện lượng Q (C) | Khối lượng (mg/cm <sup>2</sup> ) | Chiều dày (μm) | Độ bám dính (MPa) |
|--------------------|------------------|----------------------------------|----------------|-------------------|
| 3                  | 5,09             | 1,95                             | 6,2            | 6,20              |
| 4                  | 4,11             | 2,15                             | 6,9            | 6,54              |
| 5                  | 3,23             | 2,45                             | 7,8            | 7,16              |
| 6                  | 2,21             | 1,27                             | 4,1            | 7,78              |
| 7                  | 1,85             | 0,93                             | 3,0            | 10,64             |

#### 4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công màng NaHAp bằng phương pháp quét thể catốt. Màng NaHAp tổng hợp được có dạng hình phiến, đơn pha, đồng nhất với kích thước khoảng 150 × 25 nm, chiều dày màng 7,8 μm, độ bám dính giữa màng và nền đạt 7,16 MPa; Trong dung dịch điện li có nồng độ NaNO<sub>3</sub> 0,06 M, màng NaHAp thu được có hàm lượng Na gần giống hàm lượng Na có mặt trong xương tự nhiên. Từ kết quả nghiên cứu này đã mở ra triển vọng chế tạo màng HAp có thành phần giống với xương tự nhiên làm vật liệu y sinh chất lượng cao, có khả năng tương thích sinh học với cơ thể con người.

**Lời cảm ơn.** Bài báo này được hoàn thành bởi sự hỗ trợ kinh phí của đề tài mã số: VAST.ĐLT.01/15-16 do Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam cấp và đề tài mã số 01C-03/01-2015-2 do Sở Khoa học Công nghệ Hà Nội cấp.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- M. M. Dewidar, K. A. Khalil, and J. K. Lim. *Processing and mechanical properties of porous 316L stainless steel for biomedical applications*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, **17**, 468-473 (2007).
- A. Sharifnabi, M. H. Fathi, B. Eftekhari Yekta, and M. Hossainlipour. *The structural and bio-corrosion barrier performance of Mg-substituted fluorapatite coating on 316L stainless steel human body implant*. Applied Surface Science, **288**, 331-340 (2014).
- E. A. Krylova, A. A. Ivanov, S. E. Krylov, I. G. Plashchina, P. V. Nefedov. *Hydroxyapatite-Alginate Structure as Living Cells Supporting System*, N. N. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Russia (2004).
- X. Fan, J. Chen, J. Zou, Q. Wan, Z. Zhou, and J. Ruan. *Bone-like apatite formation on HA/316L stainless steel composite surface in simulated body fluid*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, **19**, 347-352 (2009).
- C. Guzmán Vázquez, C. Piña Barba, N. Munguia, *Stoichiometric Hydroxyapatite Obtained by Precipitation and Sol Gel Processes*, Revista Mexicana de Fisica, **51(3)**, 284-293 (2005).
- Dey, K. Mukhopadhyay, S. Gangadharan, M. K. Sinha, D. Basu, and N. R. Bandyopadhyay. *Nanoindentation study of microplasma sprayed hydroxyapatite coating*, Ceramics International, **35(6)**, 2295-2304 (2009).
- L. Duta, F. N. Oktar, G. E. Stan, G. Popescu-Pelin, N. Serban, C. Luculescu, and I. N. Mihailescu. *Novel doped hydroxyapatite thin films obtained by pulsed laser deposition*, Applied Surface Science, **265**, 41-49 (2013).
- Li Hejun, Xueni Zhao, Sheng Cao, Kezhi Li, Mengdi Chen, Zhanwei Xu, Jinhua Lu, and Leilei Zhang, *Na-doped hydroxyapatite coating on carbon/carbon composites: Preparation, in vitro bioactivity and biocompatibility*, Applied Surface Science, **263(0)**, 163-173 (2012).
- Nguyễn Hữu Phú. *Hóa lý và Hóa keo*, Nxb. Khoa học và kỹ thuật, 185-197 (2006).
- RL. Watters Calcium Hydroxyapatite (Certificate of Analysis, Standard Reference Material 2910a) 2008.
- Wang, Jian, Yonglie Chao, Qianbing Wan, Zhimin Zhu, and Haiyang Yu. *Fluoridated hydroxyapatite coatings on titanium obtained by electrochemical deposition*, Acta Biomaterialia, **5(5)**, 1798-1807 (2009).
- F. Bir, H. Khireddine, A. Touati, D. Sidane, S. Yala, and H. Oudadesse, *Electrochemical depositions of fluorohydroxyapatite doped by Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> on stainless steel substrates*. Applied Surface Science, **258(18)**, 7021-7030 (2012).
- H. J. M. Bowen. *Environmental Chemistry of the Element*, London: Academic Press, Inc. (1979).

Liên hệ: **Võ Thị Hạnh**

Trường Đại học Mở - Địa chất, Số 18, phố Viên, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội  
E-mail: vothihanh2512@gmail.com; Điện thoại: 0982541229.