复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第3期 6月 2011年
Vol. 28 No. 3 June 2011

文章编号：1000-3851(2011)03-0135-06

沉积电压对HAp-PAM生物涂层结构及性能的影响

王文静，黄剑锋*，曹丽云

（陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室，西安 710021）

摘 要： 为了提高生物惰性材料C/C的生物活性以及C/C基体与生物活性材料羟基磷灰石(HAp)的结合强度，以丙烯酰胺单体(AM)和声化学制备的纳米HAp为原料，异丙醇为分散介质，采用水热电泳聚合沉积法在C/C复合材料表面制备了羟基磷灰石-聚丙烯酰胺(HAp-PAM)生物复合涂层。用XRD、TEM、SEM、FTIR、力学性能测试等手段对涂层的相组成、官能团、断面的微观形貌及结合强度进行了测试和表征，研究了水热沉积电压对复合涂层结构和性能的影响。结果表明：随着沉积电压的升高，涂层中HAp的衍射峰呈现先增强后减小的趋势，PAM的衍射峰逐渐消失；涂层的结合强度随着电压的升高先增强后减小。沉积电压为150 V时，涂层的致密性和均匀性达到最佳，涂层的厚度以及涂层与基体的结合强度分别达到最大值25 μm和19 MPa。

关键词： C/C复合材料；HAp-PAM生物复合涂层；沉积电压；结合强度

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Influence of deposition voltage on the structure and performance of the HAp-PAM composite coatings

WANG Wenjing, HUANG Jianfeng*, CAO Liyun

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In order to improve the bioactivity of C/C material and the bonding strength between C/C matrix and the bioactive materials of hydroxyapatite (HAp), the HAp-polyarcyl amide(PAM) composites coatings were prepared by a novel hydrothermal electrophoresis polymerization deposition process on the surface of C/C composite in isopropyl alcohol, using sonochemical resulted HAp nanoparticles and AM as raw materials. The phase composition, functional group, fracture surface morphologies and bonding strength of the as-prepared coatings were characterized by XRD, TEM, SEM, FTIR and mechanical tests. The influence of the deposition voltage on the microstructures and properties was investigated. The results show that with the increase of the deposition voltage, the crystallization, density and homogeneity of the HAp coatings firstly increase then decrease, and the crystallization of the PAM phase decreases with deposition voltage. The bonding strength of the composite coatings with C/C matrix also firstly increases and then decreases with the increase of the deposition voltage. When the deposition voltage is 150 V, the density and homogeneity of the coatings reach the optimized value and the thickness and bonding strength of the coating with matrix reach 25 μm and 19.10 MPa, respectively.

Keywords: C/C composite; hydroxyapatite-polyarcyl amide (HAp-PAM) bio-coating; deposition voltage; bonding strength

羟基磷灰石(HAp)的化学成分及其结构与人体硬组织极其相似，具有良好的生物相容性和生物活性，能够与人骨产生生理结合[1]，特别是纳米级的HAp，由于其具有高的比表面积而具有更高的生物活性[2]。但是，由于HAp的力学性能较差，在骨修复和替代领域，常被作为涂层材料和其他力学性能较好的材料结合使用。目前，用作基体的材料主要有钛合金[3]、镁合金[4]、NiTi形状记忆合金以及C/C复合材料[5]等。C/C复合材料兼具功能和结构特性，综合性能优异，特别是其弹性模量与

收稿日期： 2010-05-17；**收修改稿日期：** 2010-10-08

基金项目： 陕西省教育厅自然科学基金(08JK220)；陕西科技大学博士科研基金(BS08-09)；陕西科技大学研究生创新基金

通讯作者： 黄剑锋，博士，教授，博士生导师，主要研究功能薄膜与涂层方向 E-mail：hjfnpu@163.com

骨相当，防止了植入体在人体一段时间后，强度破坏沿着基体与骨的界面处发生的可能。因此，近年来，研究者们在这一领域主要围绕着如何制备出与C/C基体结合强度较高的涂层做了深入讨论研究。目前在C/C材料表面制备生物涂层的方法主要有以下几种：电结晶法[6]、等离子喷涂[7]、电化学沉积法[8]、仿生法[9]和水热电泳沉积法[10]等。这些方法虽然操作简单可行，但是所制备的涂层仍然存在涂层与基体之间结合力较差的问题。为了解决此问题，研究者们制备出了HAp-CS(壳聚糖)、HAp-PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)、纳米HAp/PC(聚碳酸酯)[11]等复合涂层，在一定程度上提高了涂层与基体的结合性能。聚丙烯酰胺(PAM)因其良好的分散性，高黏性以及生物相容性等[11]，被广泛用于医药行业。为了提高C/C生物惰性材料与HAp生物活性材料之间的结合强度，本文中提出了一种新的工艺方法，即采用超声波法对C/C复合材料表面进行丙烯酰胺(AM，有毒单体)溶液的表面改性，然后采用水热电泳聚合法在C/C复合材料表面制备HAp-PAM复合涂层，着重研究了沉积电压对复合涂层相组成、显微结构及结合强度的影响。

1　实　验

1.1　HAp-PAM复合涂层的制备

以$Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$、$(NH_2)_2HPO_4$、$NH_3\cdot H_2O$、$CO(NH_2)_2$为原料，采用声化学法[12]合成了纳米尺寸的HAp粉体。取上述粉体在异丙醇中配置10 g/L的悬浮液。将2D C/C复合材料($\rho=1.7$ g/cm^3)切割成10 mm×10 mm×2 mm的薄条，用砂纸打磨抛光后，用蒸馏水超声冲洗3～5遍，在乙醇中超声波清洗40 min，烘干备用。配置75 g/L的AM水溶液，室温下加入亚硫酸氢钠、过硫酸铵引发剂，充分溶解后备用。取上述C/C基片放入AM水溶液中超声波处理30 min后取出，然后采用水热电泳聚合沉积法在C/C基体表面沉积复合涂层，最终制备出HAp-PAM生物复合涂层。采用水热电泳聚合沉积工艺时，恒定沉积时间为10 min，水热温度为80 ℃，在不同的电压下制备出试样，80 ℃烘干后进行分析表征。

1.2　结构表征与性能测试

采用日本理学D/max 2200PC型自动X射线衍射仪分析涂层的晶相；采用日本JEOL公司的JEM-3010F型TEM表征制备粉体的形貌；采用型号为VEGA TSS136XM的SEM观察涂层表面和断面的显微形貌，加速电压为20.0 kV，分辨率为3.5 nm，最大束流为2 μA；采用布鲁克光谱仪器公司生产的型号为VERTEX 7.0傅里叶变换红外光谱仪用于检测样品中有机物的官能团；采用拉伸法在PT-1036PC型万能材料试验机上测定涂层的结合强度，环氧树脂作为固定样品的粘结剂，测试时每10个样为一组取平均值。

2　结果与讨论

图1为HAP-PAM复合涂层的红外谱图。可以看出，涂层中出现了HAp(3352 cm^{-1}处O—H伸缩振动，1028 cm^{-1} P—O伸缩振动)和PAM(2975 cm^{-1}、2932 cm^{-1}处NH_2伸缩振动，1663 cm^{-1}处C═O伸缩振动，1615 cm^{-1}处N—H弯曲振动，1420 cm^{-1}处C—N伸缩振动等)的特征吸收峰。此外，未见单体AM的特征峰，这说明在水热电沉积过程中AM单体在材料表面发生了聚合反应，生成了PAM，且聚合反应进行地比较完全。

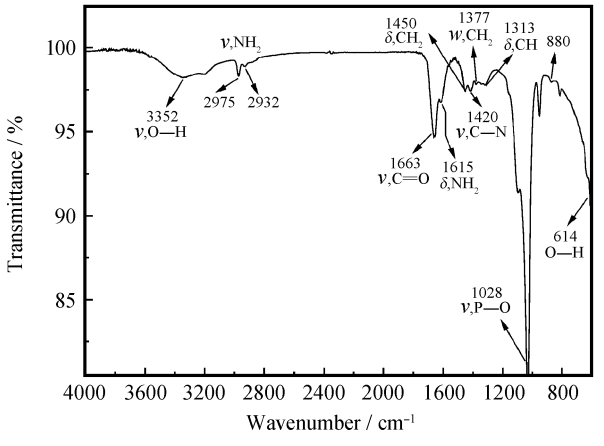

图1　HAp-PAM复合涂层的红外谱图

Fig. 1　FTIR spectrum of the HAp-PAM composite coatings

PAM的形成归因于在水热过程中发生了如下反应：

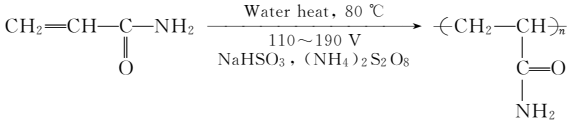

图2为不同沉积电压时所制备涂层的XRD图。可以看出，随着沉积电压的升高，涂层中HAp的衍射峰先增强后减弱，且略微向低角度方

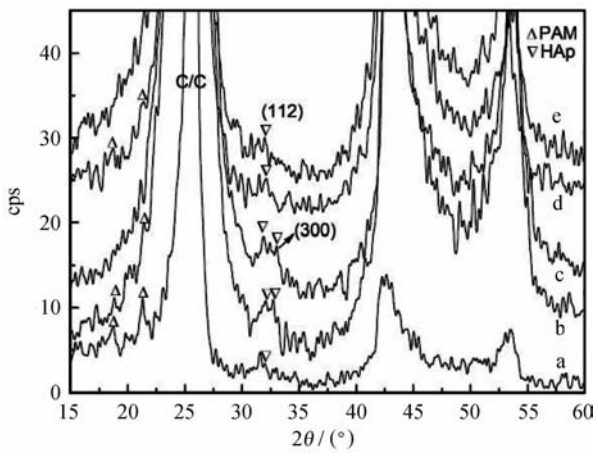

图 2 不同沉积电压制备的HAp-PAM涂层的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of HAp-PAM coatingsprepared at different deposition voltage (a: 110 V; b: 130 V; c: 150 V; d: 170 V; e: 190 V)

向偏移，而 PAM 的衍射峰却在逐渐减弱。如图 2 所示，$2\theta=15°\sim25°$时，涂层中出现了 PAM 的衍射峰，随着电压的升高，PAM 的衍射峰逐渐消失。这可能是因为随着电压的增大，所沉积 HAp 晶向的含量也在增大，从而使得 PAM 相含量相对减小。$2\theta=30°\sim40°$时，随着电压的增大，涂层中的 XRD 谱图中均出现了 HAp 的几个特征衍射峰，且 HAp 晶相的衍射峰呈现出先增强后减弱的趋势，经 Jade 软件对谱图处理，得出 4 个不同电压下涂层中 HAp 的结晶度分别为 58.3%、70.4%、71.2%、67.6%、60.9%。分析认为，电压越大，悬浮液中带正电荷的 HAp 向基片表面沉积的速度越快，但是当电压过大时，沉积速度过快使得涂层堆积不致密，且 HAp 发生团聚，将使涂层变得松散不均匀，这也和下文的 SEM 分析结果一致。

图 3 为不同电压下涂层表面的 SEM 图。当电压为 110 V 时，涂层表面比较松散(图 3(a)所示)，厚度也较小，基体未被涂层完全覆盖；当电压升高到 130 V 时，涂层表面的致密性和均匀性都有了明显的改善；当电压为 150 V 时，涂层的表面致密均匀，无明显裂纹等缺陷；但是继续升高电压，涂层表面缺陷明显增多(图 3(d)、3(e))，这与图 2 的 XRD 分析结果一致。当电压太大时，涂层的沉积速度太快，颗粒来不及紧密堆积便沉积于涂层表面，因此形成了局部沉积过量或不足的现象；同时电压太高导致电极处高压放电形成了比较松散且不均匀的表面层。

图 4 为不同电压下涂层的断面 SEM 图。电压为 110 V 时，涂层厚度为 4～6 μm，涂层较薄且结构松散(图 4(a))；当电压为 130 V 时，涂层厚度增加到 12～15 μm，致密性显著提高(图 4(b))；电

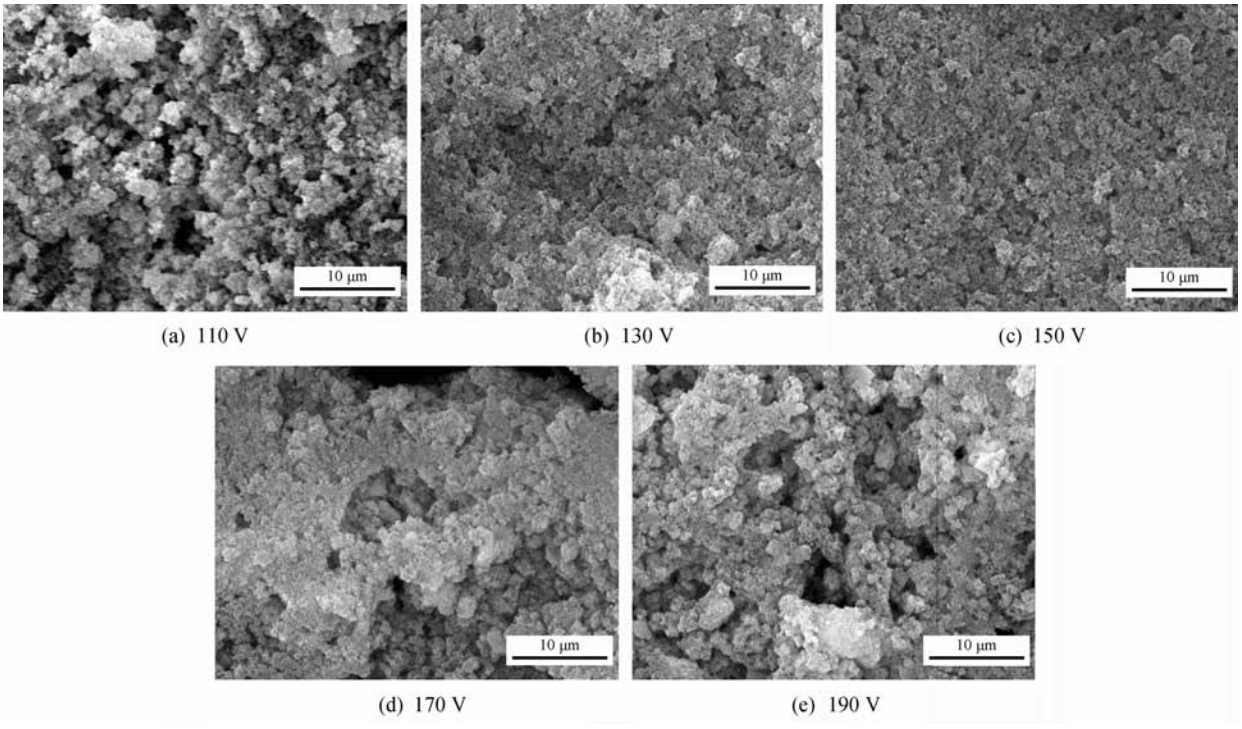

图 3 不同沉积电压下所制备的HAp-PAM涂层表面的 SEM 照片

Fig. 3 Surface SEM morphologies of the HAp-PAM coatings prepared at different deposition voltages

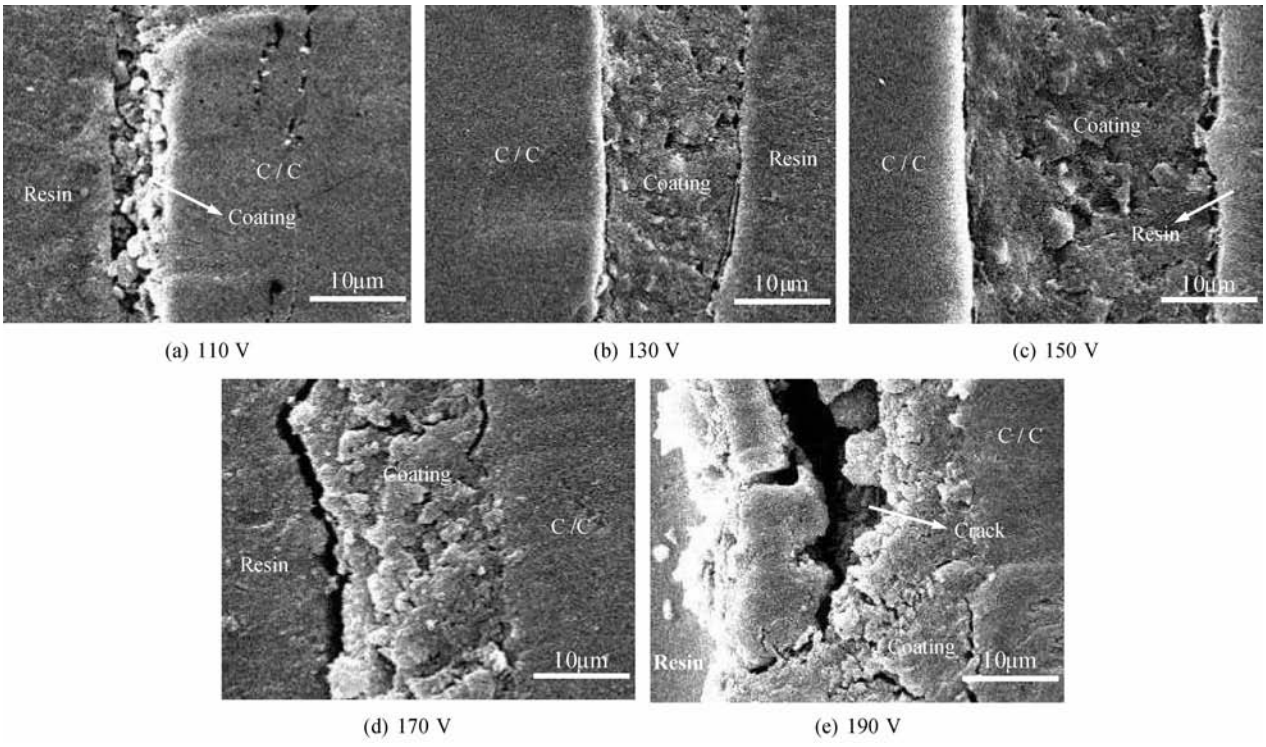

图 4　不同沉积电压时所制备的HAp-PAM涂层的断面形貌

Fig. 4　Cross-section morphologies of the HAp-PAM coatings prepared at different deposition voltages

压升高到 150 V 时，涂层厚度、致密性、均匀性都达到最佳，如图 4(c)所示，涂层厚度约为 20～25 μm；但是电压继续升高时，涂层内部发生了明显的开裂，且结块现象随着电压的升高更加明显(图 4(d)、4(e))，这可能是由高电压下发生了放电烧结所致。放电烧结后涂层会发生收缩，PAM 会开裂。同时，从断面图中还可以看到，当沉积电压较小时(≤150 V)，HAp-PAM复合涂层与基体之间结合紧密，没有裂纹产生，说明涂层与基体之间的结合状态较好，涂层与基体结合力分析测试也说明了这一点。

图 5 为不同沉积电压下涂层与基体的结合强度，表 1 为不同电压下涂层的脱落情况分析。从图 5可以看出，随着沉积电压的升高，涂层与基体的结合强度呈现先增大后减小的趋势。沉积电压为 150 V 时，涂层与基体的结合强度达到最佳，其值为 19.10 MPa，大于采用声电沉积/碱热处理复合工艺法[13]制备的 HAp 涂层与 C/C 基体的结合力(4.2 MPa)，接近于采用电泳沉积/高温处理法[14]制备的 HAp/Ti 复合涂层与 Ti 基体的结合力(23.2 MPa)。沉积电压为 110 V 时，涂层的失效发生在涂层与基体界面处。当增大沉积电压为 130 V 时，涂层的脱落部分发生在涂层与基体的结合界

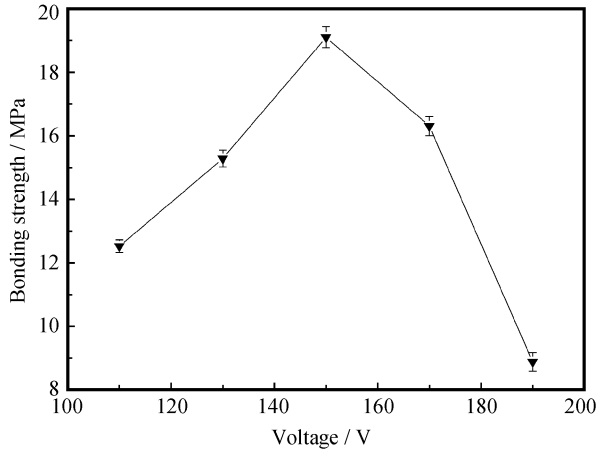

图 5　不同沉积电压下所制备HAp-PAM涂层与C/C 基体的结合强度

Fig. 5　Bonding strength between the HAp-PAM coatings and C/C matrix prepared at different deposition voltages

表 1　拉伸测试后HAp-PAM涂层脱离 C/C 基体方式

Table 1　Failure approaches between HAp-PAM coatings and C/C matrix after the tensile tests

Voltage/V	Failure approaches
110	Interface between coating and matrix
130	Part in interface between coating and matrix, part in adhesive surface
150	Adhesive surface
170	Within the coating
190	Within the coating

面，部分沿着胶面断裂。当电压为 150 V 时，断裂发生在胶面处，这说明此条件下制备的涂层与基体的结合强度大于拉伸试验中涂层脱落时测得的拉伸力。当电压为 170 V 和 190 V 时，涂层的失效表现为内部脱落的方式，这与图 4 所观察到的涂层结构缺陷多、比较疏松有关。

图 6 为沉积电压 150 V、沉积温度 120 ℃、沉积时间为 5 s 时涂层的表面形貌。可以看到，PAM 的高黏性使得其与 HAp 很好地结合在一起，HAp 部分被包裹在了 PAM 之间，这也很好地说明了本研究采用 PAM 所制备的涂层与基体结合强度较高的原因。

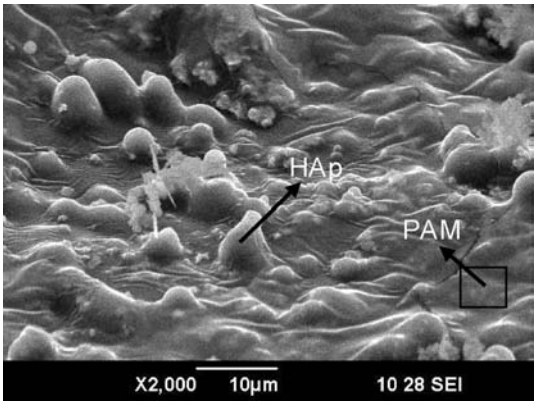

图 6 温度为 120℃、沉积 5 s 时HAp-PAM涂层表面的 SEM 照片(沉积电压：150 V)

Fig. 6 Surface SEM morphologies of the HAp-PAM coatings with the deposition time of 5 s at 120℃ (deposition voltage=150 V)

3 结 论

(1) 采用水热电泳聚合沉积法在 C/C 复合材料表面制备了HAp-PAM生物复合涂层。

(2) 水热沉积电压对复合涂层的结构和性能有很大的影响，沉积电压在 110～190 V 范围内，均可制备出HAp-PAM复合涂层。随着沉积电压的升高，涂层的结晶性能、表面均匀性、涂层致密性都呈先增强后减弱的变化趋势。涂层的厚度以及涂层与基体之间的结合强度均随着沉积电压的升高先增加再减小。

(3) 水热沉积电压为 150 V 时，所制备涂层的各项性能达到最佳，涂层与基体之间的结合强度达到 19 MPa。

参考文献：

[1] 朱广艳，黄剑锋，曹丽云，等. 沉积电压对碳/碳复合材料表面羟基磷灰石涂层相组成及显微结构的影响 [J]. 硅酸盐学报，2008，36(2)：154-158.
Zhu Guangyan，Huang Jianfeng，Cao Liyun，et al. Influence of deposition voltage on the phase composition and microstructure of the hydroxyapatite coatings on C/C composites [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society，2008，36(2)：154-158.

[2] 谭延斌，杨庆铭，王 毅. 纳米级经基磷灰石骨科材料研究进展 [J]. 国外医学：骨科学分册，2004，25(3)：164-165.
Tan Yanbin，Yang Qingming，Wang Yi. Research progress of nanophase hydroxyapatite bone material [J]. Foreign Medical Sciences：Section of Orthopaedics，2004，25(3)：164-165.

[3] 张春华，王 丹，张 松，等. 钛合金表面激光气体氮化及其HA复合涂层的制备 [J]. 沈阳工业大学学报，2008，30(6)：653-657.
Zhang Chunhua，Wang Dan，Zhang Song，et al. Laser gas nitriding and hydroxyapatite deposit on substrate of titanium alloy [J]. Journal of Shenyang University of Technology，2008，30(6)：653-657.

[4] 张春艳，曾荣昌，陈 君，等. 镁合金 AZ31 表面液相沉积 Ca-P生物陶瓷涂层的研究 [J]. 稀有金属材料与工程，2009，38(8)：1363-1367.
Zhang Chunyan，Zeng Rongchang，Chen Jun，et al. Study on chemical deposition of calcium-phosphate bioceramic coating on AZ31 magnesium alloy surface [J]. Rare Metal Materials and Engineering，2009，38(8)：1363-1367.

[5] 付 涛，憨 勇，宋忠孝，等. 碳/碳复合材料表面诱导沉积生理磷灰石层 [J]. 无机材料学报，2002，17(1)：189-192.
Fu Tao，Han Yong，Song Zhongxiao，et al. Induction of biological apatite layer on the surface of carbon/carbon composite [J]. Journal of Inorganic Materials，2002，17(1)：189-192.

[6] 李慕勤，尚大山，刘冬梅，等. 电结晶羟基磷灰石涂层结构的研究 [J]. 中国表面工程，2003(1)：31-33.
Li Muqin，Shang Dashan，Liu Dongmei，et al. Study on structure of the hydroxyapatite coating prepared by electro-deposition [J]. Chinese Surface Engineering，2003(1)：31-33.

[7] 宁成云，王迎军，赵娜如，等. HA/ZrO_2功能梯度涂层中羟基磷灰石的超微结构分析 [J]. 中国材料科技与设备，2007(3)：61-64.
Ning Chengyun，Wang Yingjun，Zhao Naru，et al. Super-microstructural characteristics of hydroxyapatite of HA/ZrO_2 functional gradient coating [J]. Chinese Materials Science Technology & Equipment，2007(3)：61-64.

[8] Toch A，Brozeka A，Blazewicz S，et al. FTIR study of electrochemically deposited hydroxyapatite coatings on carbon materials [J]. J Mol Struck，2003，651/653：389-390.

[9] 熊信柏，李贺军，黄剑锋，等. 一种制备仿生生物活性钙磷涂层的新方法 [J]. 稀有金属材料与工程，2004，33(3)：313-314.

Xiong Xinbo, Li Hejun, Huang Jianfeng, et al. A novel method for preparing biomimetic bioactive calcium phosphate coatings [J]. Metal Materials and Engineering, 2004, 33(3): 313-314.

[10] 李颖华，曹丽云，黄剑锋，等. 碳/碳复合材料表面纳米 HAp/壳聚糖生物复合涂层的制备 [J]. 航空材料学报，2009，29(4)：81-84.
Li Yinghua, Cao Liyun, Huang Jianfeng, et al. Preparation of nano-hydroxyapatite/chitosan bio-coatings on carbon/carbon composites [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2009, 29(4): 81-84.

[11] 廖建国，李玉宝，王学江，等. 纳米羟基磷灰石/聚碳酸酯复合生物材料 I：制备及表征 [J]. 复合材料学报，2008，25(3)：63-67.
Liao Jianguo, Li Yubao, Wang Xuejiang, et al. Nano-hydroxyapatite/polycarbonate composites I: Preparation and characterization [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3): 63-67.

[12] 方道斌，郭睿威，哈润华，等. 丙烯酰胺聚合物 [M]. 北京：化学工业出版社，2006：6.

[13] Cao L Y, Zhang C B, Huang J F. Influence of temperature, $[Ca^{2+}]$, Ca/P ratio and ultrasonic power on the crystallinity and morphology of hydroxyapatite nanoparticles prepared with a novel ultrasonic precipitation method [J]. Materials Letter, 2005, 59: 1902-1906.

[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的研究 [J]. 稀有金属材料与工程，2005，34(9)：1489-1492.
Xiong Xinbo, Li Hejun, Huang Jianfeng, et al. Bioactive hydroxyapatite coating on carbon/carbon composite prepared by sonoelectrodeposition and alkaline-heat treatment [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(9): 1489-1492.

[15] 倪　军，刘榕芳，肖秀峰，等. 电泳沉积 HA/Ti 复合涂层的结合强度和热稳定性 [J]. 稀有金属材料与工程，2006，35(1)：119-122.
Ni Jun, Liu Rongfang, Xiao Xiufeng, et al. Study on bonding strength and thermal stability of electrophoretic deposition HA/Ti composite coatings [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(1): 119-122.

KEYWORDS FOR COMPOSITES

A: MATERIAL

aramid fibre
carbon fibre
carbon-carbon composites
ceramic fibre
ceramic-matrix composites
discontinuous reinforcement
fabrics/textiles
fibres
foams
glass fibres
glasses
honeycomb
hybrid
intermetallics
lamina/ply
laminates
layered structures
metal-matrix composites
moulding compounds
nano-structures
particle-reinforcement
plates
polymer(textile)fibre
polymer-matrix composites (PMCs)
preform
prepreg
recycling
resins
smart materials
strand
tape
thermoplastic resin
thermosetting resin
thin films
tow
3-dimensional reinforcement
wood
yarn

B: PROPERTY

adhesion
anisotropy
buckling
chemical properties
corrosion
creep
cure behaviour
damage tolerance
debonding
defects
delamination
directional orientation
elasticity
electrical properties
embrittlement
environmental degradation
fatigue
fibre/matrix bond
fracture
fracture toughness
fragmentation
hardness
high-temperature properties
impact behaviour
interface/interphase
internal friction/damping
magnetic properties
mechanical properties
microstructure
optical properties/techniques
physical properties
plastic deformation
porosity
residual/internal stress
rheological properties
strength
stress concentrations
stress relaxation
stress transfer
surface properties
thermal properties
thermomechanical
transverse cracking
vibration
wear
wettability

(下转 158 页)