复合材料学报 第20卷 第6期 12月 2003年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 20 No. 6 December 2003

文章编号: 1000-3851(2003)06-0052-05

射频磁控溅射 TiO_2/HA 复合生物膜的制备与表征

陈民芳[1,2], 刘技文[2], 王玉红[2], 由 臣[2], 杨贤金[1]
(1.天津大学 材料学院, 天津 300072; 2.天津理工学院 材料系, 天津 300191)

摘 要: 将水热合成的羟基磷灰石(HA)粉与20 wt% Ti粉混合,冷压烧结成靶材。采用射频磁控溅射方法,在工业纯钛基体上沉积 TiO_2/HA 生物薄膜,通过扫描电镜(SEM)及其能谱(EDS)、X射线衍射(XRD)和差热分析仪(TDA)对膜层进行了表征,探讨了溅射膜的晶化工艺。结果表明:由于选择溅射和 OH^- 损失,溅射膜由 TiO_2 晶体颗粒和非晶钙磷化合物组成,且其 Ca/P 比降低。经700℃,0.5 h水蒸气处理,非晶钙磷化合物结晶度大大提高,并部分转化为HA晶体,且处理后的溅射膜与基体间无裂纹。

关键词: 射频磁控溅射; TiO_2/HA 复合薄膜; 非晶钙磷化合物; 晶化; 水蒸气处理
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF TiO_2/HA BIO-COMPOSITE FILM BY RF MAGNETRON SPUTTERING

CHEN Minfang[1,2], LIU Jiwen[2], WANG Yuhong[2], YOU Chen[2], YANG Xianjin[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
2. Department of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191, China)

Abstract: Hydroxyapatite(HA) powder and 20 wt% titanium powder were mixed and sintered to prepare sputtering target. A TiO_2/HA bio-composite film was deposited on the substrate of pure titanium by RF magnetron sputtering. Scanning electron microscopy (SEM) and Energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and difference temperature analysis (DTA) were used to characterize the as-sputtered films. At the same time, the re-crystallized technique of sputtered films was also investigated. The results show that the sputtered film consists of TiO_2 particles and amorphous phase of calcium phosphate, and the Ca/P ratio is lower than that of HA (Ca/P= 1.67) because of elective sputtering and loss of OH^-. The amorphous phase of calcium phosphate is re-crystallized entirely and re-changed into HA partly by water vapour-treating at 700℃ for 0.5 h. There is no micro-crack in the interface between Ti metal and sputtered film treated with water vapour.

Key words: RF magnetron sputtering; TiO_2/HA bio-composite film; amorphous phase of calcium phosphate; crystallization; water vapour-treating

在生物医用金属材料中,钛及其合金以其优异的力学性能、良好的生物相容性及在生物环境下优良的抗蚀性,被临床上用来修复和替代人体硬组织,并得到了越来越广泛的应用。然而,作为人体植入材料,钛及其合金存在以下两个问题:(1) 弹性模量与自然骨相差悬殊,生物力学相容性欠佳,容易造成应力集中和骨吸收的不良后果[1];(2) 成分和组织结构与人骨截然不同,虽然已有研究表明在体内钛种植体与骨之间无纤维包襄形成,但也只是一种机械嵌连性的骨整合,而非强有力的化学键合[2],即为生

收稿日期: 2003-01-20; 收修改稿日期: 2003-05-26
基金项目: 天津市自然科学基金项目(023615311);天津市高等学校科技发展基金项目(01-20215)
通讯作者: 陈民芳,副教授,主要研究生物材料及复合材料 E-mail: mfchenti@126.com

物惰性。因此, 对钛及其合金进行表面改性十分必要。

为了赋予钛及其合金以生物活性, 已经开发研究了多种表面处理技术, 主要采用等离子喷涂、激光熔覆、离子束辅助沉积、溶胶-凝胶、电结晶及化学处理等方法在钛及合金表面制备羟基磷灰石(HA)活性层[3~8]。但国内外的研究以单一 HA 涂层居多。由于金属基体与涂层间的膨胀系数不匹配, 加热或冷却过程中会产生残余应力, 使涂层的附着强度受到一定的限制。因此, 提高涂层的结合强度, 确保其在体内的稳定存在, 使材料能够满足临床应用的需求是急需解决的问题。

一个有效的方法就是在金属表面制备复合涂层。Chou 等采用等离子喷涂技术, 在钛合金表面制备了 ZrO_2 增强 HA 复合涂层, 以及有 ZrO_2 过渡层的 HA 涂层, 结合强度均大于 30 MPa[8]。Fu 等将 30% YSZ 与羟基磷灰石混合球磨, 采用等离子喷涂技术在钛合金表面制备的 YSZ/HA 复合涂层, 界面结合强度在 40 MPa 左右[9]。

射频磁控溅射是在陶瓷(金属)基体上制备金属(陶瓷)薄膜的成熟技术[10], 本文中正是利用这一技术, 并结合高温水蒸气处理, 探索在钛合金表面制备 TiO_2 增强的 HA 复合生物薄膜工艺, 以期改善薄膜与基体的界面结合, 提高膜的结晶度, 从而为高性能植入材料的制备开辟一个新途径。

1 实验材料与方法

1.1 基体与靶材

将工业纯钛线切割成 10 mm×10 mm×1 mm 的试块, 作为溅射基体, 并经过金相砂纸打磨及丙酮和酒精溶液分别超声波清洗约 20 min。以摩尔比 3∶2 的 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 和 $CaCO_3$ 为原料, 采用水热反应法合成溅射靶材用羟基磷灰石(HA)粉。然后, 将- 300 目的纯钛粉按 20 wt% 的配比加入 HA 粉中, 在 WL-IA 行星式球磨机中强力混合 12 h, 冷压成型后, 于高温箱式电阻炉中 1150℃烧结 3 h, 得到 H62 mm×2 mm 的溅射靶材。

1.2 薄膜制备

实验采用 JGP500D 型超高真空多功能磁控溅射设备, TiO_2/HA 靶, 射频电源, 在 Ti 基体上制备薄膜。溅射条件为: 真空度 8.0×10^{-4}(Pa), Ar 气流量 10.4 cm^3/min, 压强 3.75 Pa, 溅射功率 375 W, 时间分别为 0.5 h、1 h 和 2 h。

溅射薄膜的热处理分别在管式可控气氛炉中进行, 处理工艺均为 700℃, 0.5 h, 水蒸气气氛。

1.3 薄膜表征

应用 PHIL1PS-XL30 扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜表面及横截面形貌, 并用 Link-ISIS300 能量分散谱仪(EDS)分析靶材和薄膜的 Ca/P 比。此外, 靶材和薄膜的相结构用 R2gakudax X 射线衍射仪(XRD)进行分析。为了确定钙磷层的晶化温度, 将 Ti 基体上溅射的薄膜仔细地刮下, 用差热分析仪(TDA)测量晶化温度, 测量所用粉末量为 0.2 mg, 测试温度为 20℃～800℃。

2 实验结果与讨论

2.1 靶材结构与成分分析

图 1 为水热合成的 HA 粉、烧结 HA 和 HA/Ti 复合靶材的 XRD 谱图。从谱(a)可知合成粉末为羟基磷灰石(HA)粉, 较宽的衍射峰说明 HA 晶粒较为细小。当 HA 靶材在 1150℃烧结时, 在一定程度上可能发生了如下分解反应:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow 2Ca_3(PO_4)_2 + Ca_4P_2O_9 + H_2O$$

$$Ca_4P_2O_9 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + CaO$$

因此, 谱(b)中除 HA 的衍射峰变得更加尖锐外, 还出现了 U-Tcp 和 CaO 的衍射峰。对比两种烧结靶材的衍射图谱, 不难看出: 谱(c)中不仅有 U-$Ca_3(PO_4)_2$ 的衍射峰, 还在 2[为 27.5°、36 和 41 的位置出现了较强的金红石(TiO_2)晶体的衍射峰。说明 HA/Ti

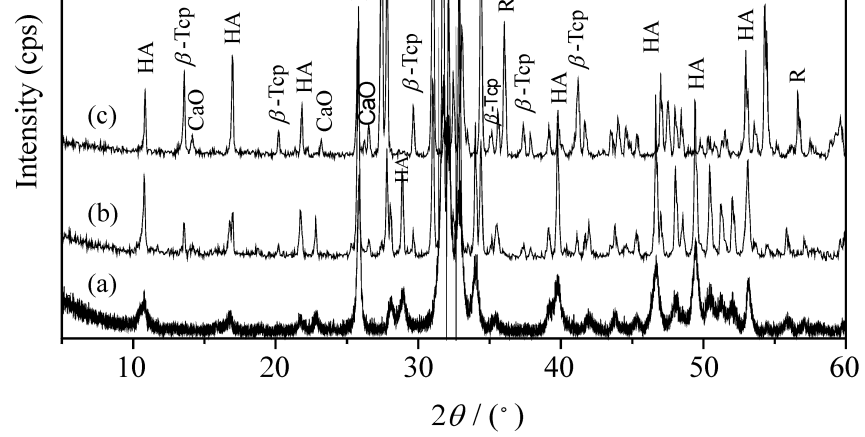

图 1 HA 粉(a)、HA 靶材和(b) HA/TiO_2 靶材(c)的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of HA powder (a), HA target(b) and HA/TiO_2 target(c)

复合靶材在烧结时，既有少量 HA 的分解，又有金属 Ti 的氧化，而且由于 O_2 供给充足，氧元素不断向 Ti 中扩散，使 Ti 晶格中间隙氧原子的浓度达到足够高，氧化反应充分进行，最终生成了稳定的金红石 TiO_2。而 HA 与 Ti 之间不发生反应。这与宁聪琴等人的研究结果不同[11]，他们认为 HA/Ti 复合材料在 1200℃氩气中烧结时，Ti 消耗 HA 中的氧生成 Ti_2O，而非 TiO_2。

烧结靶材的能谱分析表明，其 Ca/P 比为 1.66，与标准 HA 的 Ca/P 比(1.67)相当。说明高温烧结可能使 HA 分解，但不会造成 Ca、P 损失。

2.2　溅射膜的形貌与结构

图 2(a)，2(b)为 TiO_2/HA 复合靶在 Ti 基体上分别溅射 0.5 h 和 2 h 后薄膜的表面形态。显然，由于溅射时间短，在图 2(a)中只能看到断续的溅射物质沉积，基体的磨痕仍清晰可辨。随着溅射时间的延长，表面沉积物越来越多，至 2 h(图 2(b))已形成明显的溅射膜，薄膜呈岛状生长，在大面积无定形物质中分布着一些近球形的小颗粒，尺寸约为 100～200 nm。同时，从图 2(b)还可观察到一些微米级的微孔。作为人体植入材料，这些孔将有利于骨组织的长入，对改善材料与骨组织间的界面结合将是有效的。

溅射 2 h 薄膜的 EDS 谱图探测到了 Ca、P 的存在，且计算 Ca/P 比为 1.38。与靶材相比，膜层的 Ca/P 比下降较多，说明 Ca、P 原子不能按照组成 HA 的原子比例被溅射，Ca 原子的溅射产额小。这可能是由 HA 本身的晶体结构决定的，在一个 HA 晶胞中，Ca^{2+} 离子既与 OH^- 离子又与 PO_4^{3+} 离子键合，若将其溅射出来需打断这两种结合键，因此需要更高的能量。显然，要想提高生物膜的 Ca/P 比，应向靶材中加入适量 CaO，这还有待进一步研究。

溅射 1 h 和 2 h 薄膜的 XRD 谱图示于图 3。在 1 h 溅射膜的谱图(谱 3(a))中除了 Ti 的衍射峰外，在 2[为 30°左右有一个宽而钝的小圆峰，此为非晶钙磷化合物($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$)的衍射峰，在 2[为 55°～56°的位置有一个 TiO_2 晶体的衍射峰，且 TiO_2 峰的强度明显大于其它相，说明 Ti 和 O 原子的溅射阈值较 Ca 和 P 原子小，靶材中的 TiO_2 先产生溅射。据资料报道[12]，TiO_2 是选择溅射的氧化物，其中 O 是选择溅射原子。由于 O 原子最先被溅射，O 原子的溅射产额总是大于 Ti，二原子在溅射室中相互碰撞形成 TiO_2 团簇后沉积在基片表面，并形核、长大成为晶体。因此，在 2 h 溅射膜谱图中观察到了较为尖锐的 TiO_2 衍射峰。图 2(b)中观察到的 100～200 nm 大小的颗粒就应为 TiO_2 晶粒。而从 2 h 溅射膜谱图(谱(b))看，除与谱(a)中相同位置的衍射

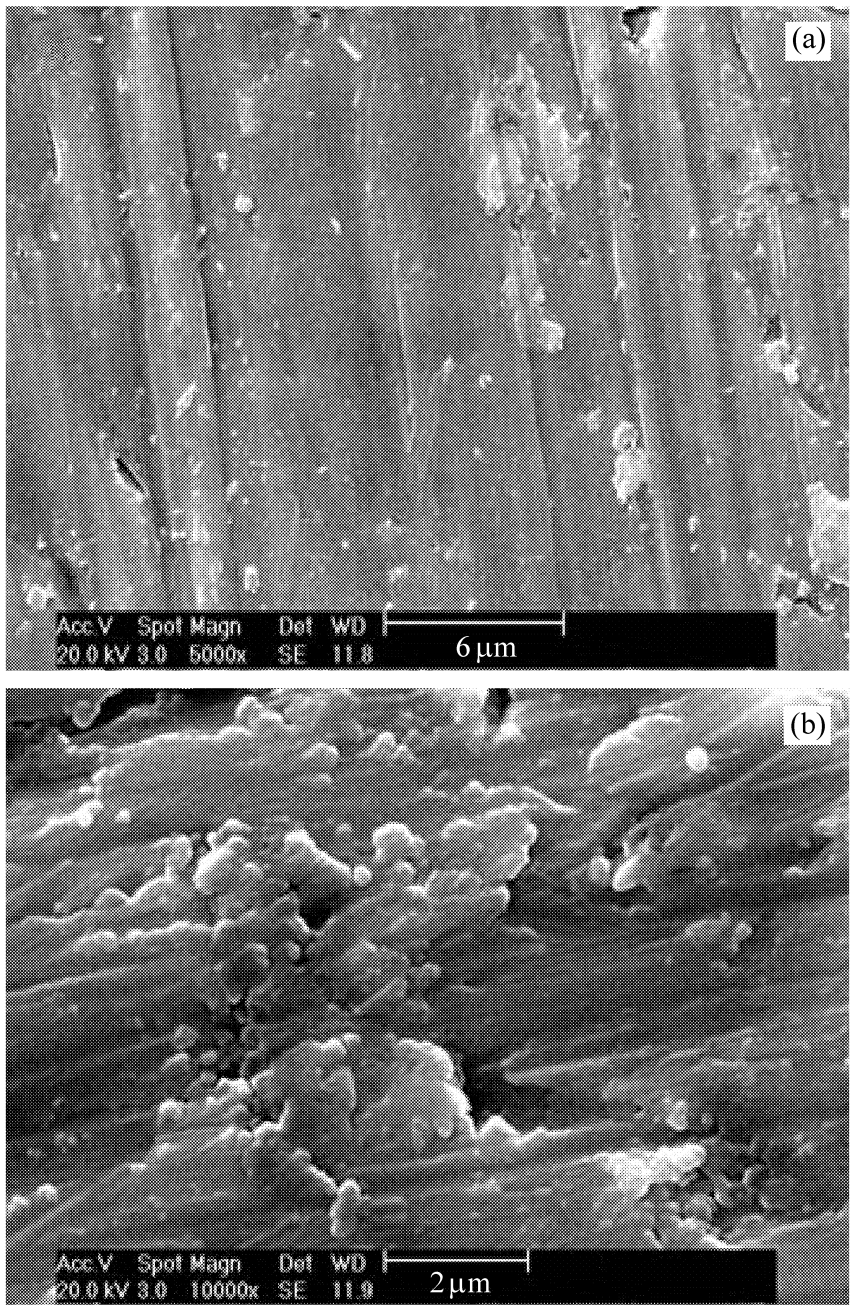

图 2　溅射膜的表面形貌

Fig. 2　SEM morphology of the films sputtered for 0.5 h(a) and 2 h(b)

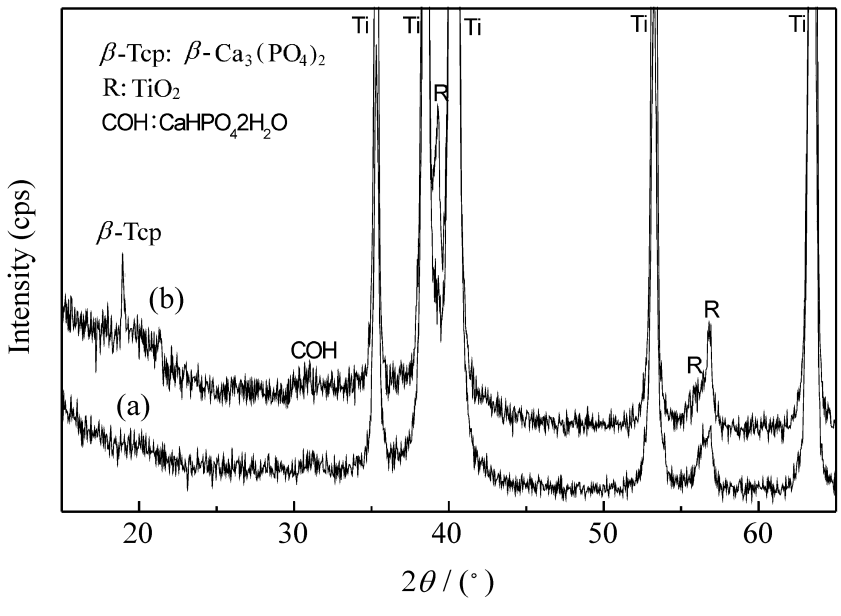

图 3　溅射 1 h 和 2 h 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 3　XRD patterns of the films sputtered for 1 h and 2 h

峰外, 在 2[为 12 和 19 °左右还有两个小的衍射峰, 它们存在于一个较宽的圆峰上, 说明这是以非晶为主的相, 经与标准卡片对照, 属于 U-$Ca_3(PO_4)_2$ 的衍射峰。显然溅射膜中钙磷化合物的化学组成偏离了靶材的原子比, 其原因可能是: 靶材中的 HA 在被溅射时, 原 OH^- 基团中溅射出的 O、H 等活性原子可能没有完全到达基片表面, 一部分会结合成 H_2、O_2 或 H_2O 而损失掉, 另一部分也可能结合成 HPO_3^- 基团。从而得到新的钙磷化合物, 同时 Ca/P 比也降低。

2.3 薄膜的晶化处理

溅射 2 h 薄膜粉末的差热(DTA)曲线, 在 675℃和 682℃出现了两个强烈的吸热峰, 这是非晶钙磷化合物向晶态转化时所吸收的热量。由此可以确定它们的晶化温度为 670℃～680℃。所以本研究的水蒸气处理选用 700℃, 以便使溅射膜晶化。

如图 4(a)所示, 扫描电镜观察 700℃水蒸气处理 0.5 h 薄膜的表面形貌较处理前(图 2)有很大变化, 原无定形的非晶相转变为尺寸约 100～200 nm 的小晶粒, 推测其为非晶钙磷化合物的晶化产物。从晶化薄膜横截面图的 SEM 照片(4(b))可见, 溅射膜厚度约 3 μm 左右, 且与基体结合良好, 未见裂纹。显然膜中 TiO_2 颗粒的存在减小了基体 Ti 与 HA 薄膜间热膨胀性能的差异, 缓和了加热、冷却过程导致的涂层与基体间的热应力。此外, 由于溅射膜厚只有几个微米, 膜与基体膨胀系数不同的影响相对较小, 因此, 界面结合强度好于等离子喷涂 HA 涂层, 应该是必然的。

图 5 给出了溅射薄膜热处理后的 XRD 谱。与图 3 相比, 薄膜的结晶度大幅度提高, 在 2[为 25 °～30 °之间出现了两个明锐的 HA 和 U-$Ca_3(PO_4)_2$ 的衍射峰, 说明在水蒸气处理时, 不仅产生了非晶相的晶化, 同时还有钙磷化合物向 HA 的转变。虽然溅射膜只在 700℃水蒸气下处理了 0.5 h, 但从上述结果不难看出, 非晶膜的晶化转变已基本完成。而在相同温度下的空气中处理, 其处理时间则需要 2 h[13], 这在一定程度上说明水蒸气气氛对钙磷化合物的晶化及向 HA 的转变的促进作用。

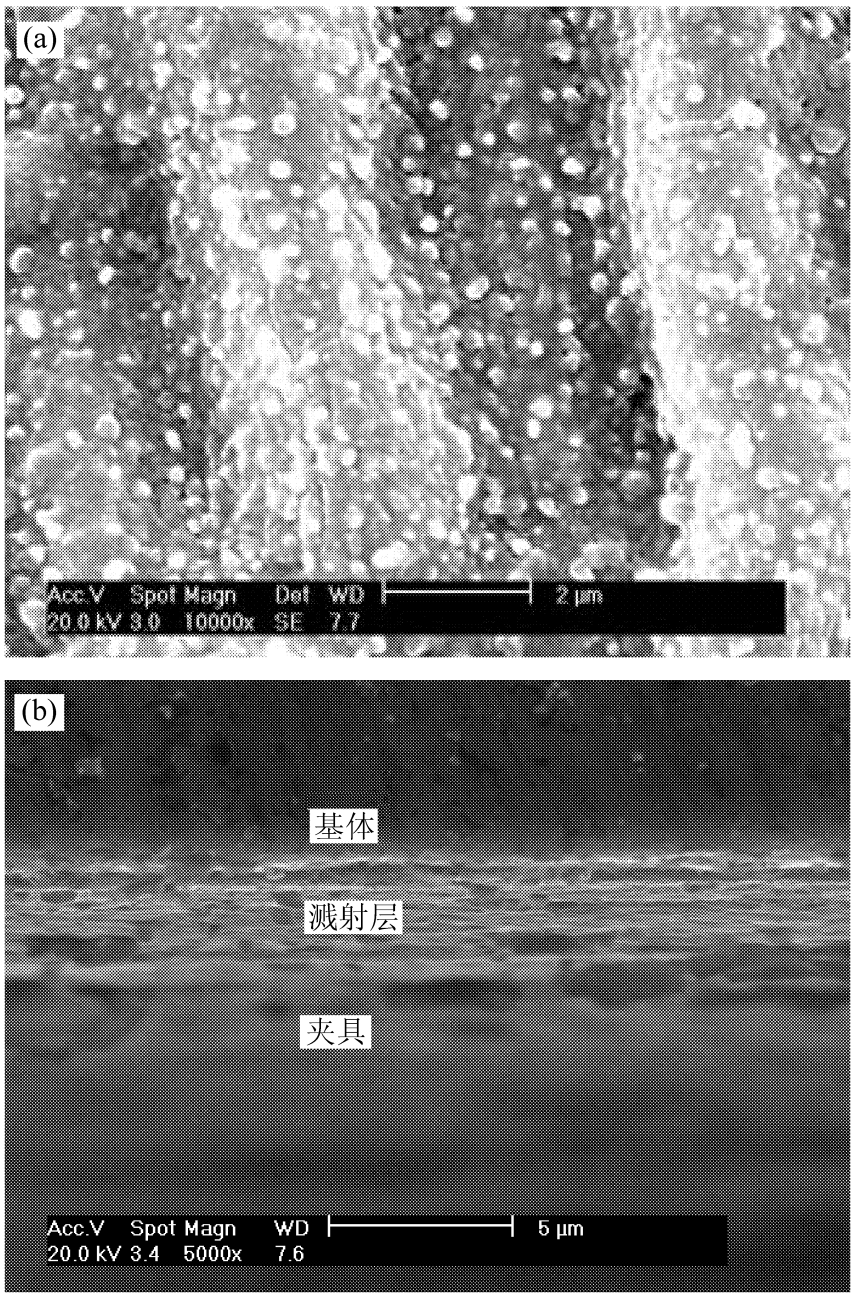

Fig. 4 水蒸气处理膜的表面和横截面形貌

Fig. 4 The surface (a) and cross section (b) morphology of the film treated with water vapour

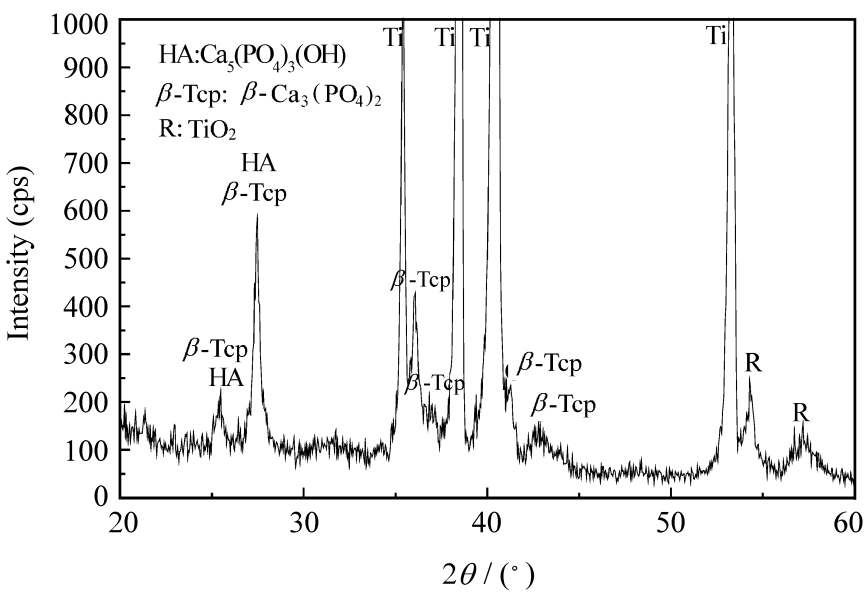

Fig. 5 水蒸气处理膜的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD pattern of the film treated with water vapour

3 结 论

(1) 1150℃, 3 h 烧结的靶材中, HA 有部分分解, Ti 全部氧化成 TiO_2, 但 Ca/P 比仍为 1.66。

(2) TiO_2被优先溅射并以晶态沉积在钛基体表面。溅射时, HA 的 OH^- 损失和 Ca 的高溅射能, 使沉积膜中的钙磷化合物偏离 HA 的原子比, 且为非晶相, Ca/P 比降至 1.38。

(3) 700℃水蒸气处理 0.5 h 可使薄膜晶化，并完成部分钙磷化合物向 HA 的转化。横截面的 SEM 显示界面结合良好。

参考文献:

[1] Huiskes R, Welnans H, Riebergen B. The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials [J]. Clin Orthop Relat Res, 1992, 274: 124- 134.

[2] 张玉梅, 郭天文, 李佐臣. 钛及钛合金在口腔科应用的研究方向 [J]. 生物医学工程学杂志, 2000, 17(2): 206- 208.

[3] Lee I S, Kim H E, Kim S Y. Study on calcium phosphate coatings [J]. Surf Coat Technol, 2000, 131: 181- 186.

[4] Zeng H T, William R. Lacefield XPS, EDX and FTIR analysis of pulsed laser deposited calcium phosphate bioceramic coating: The effects of various process parameters [J]. Biomaterials, 2000, 21: 23- 30.

[5] Montenero A, Gnappi G, Ferrari F, et al. Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on titanium substrate [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35: 2791- 2797.

[6] Choi J M, Kim H E, Lee I S. Ion-beam-assisted deposition (IBAD) of hydroxyapatite coating layer on Ti-based metal substrate [J]. Biomaterials, 2000, 21: 469- 473.

[7] Kokubo T, Miyaji F, Kim H M. Spontaneous formation of bonelike apatite layer on chemically treated titanium metals [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79: 1127- 1129.

[8] Chou B Y, Chang E. Plasma-sprayed hydroxyapatite coating on titanium alloy with ZrO_2 second phase and ZrO_2 intermediate layer [J]. Surface and Coating Technology, 2002, 153: 84 - 92.

[9] Fu L, Khor K A, Lim J P. Processing, microstructure and mechanical properties of yttria stabilized zircovia reinforced hydroxyapatite coatings [J]. Materials Science and Engineering, 2001, A316: 46- 51.

[10] 张汉林, 刘韩星, 王典芬. 射频磁控溅射钛镀层与陶瓷界面的 X 射线光电子能谱研究 [J]. 复合材料学报, 1997, 14(2): 40 - 44.

[11] 宁聪琴, 周　玉, 贾德昌. 钛/羟基磷灰石生物复合材料的力学性能与生物学行为 [J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(5): 483- 486.

[12] 田民波. 薄膜科学与技术手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1991. 3.

[13] Lu Yupeng, Li Shitong, Zhu Ruifu. Recrystallization and structure of plasma sprayed hydroxyapatite coating [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2002, 18(8): 844- 848.