

文章编号: 1000-324X(2006)05-1237-07

## 射频磁控溅射制备 HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti6Al4V 复合生物活性涂层

赵玉涛, 程晓农, 戴起勋, 林东洋, 李素敏

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

**摘要:** 采用射频磁控溅射法制备了 HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti6Al4V 生物复合涂层. 借助于 XRD、SEM、FTIR 和 AFM 等对溅射涂层的相组成、微观形貌和界面结合进行了研究, 并以模拟体液试验探讨了涂层的生物活性. 实验结果表明: 磁控溅射的复合涂层呈非晶态, 经过退火处理, 可以使其转化为晶态; 复合涂层的微观表面凹凸不平, 并呈现网状结构和较多的孔隙, 其孔隙直径约为 0.5~2.0 μm, 孔隙面积占涂层表面积的 30%~40%; HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti6Al4V 复合涂层的界面结合强度随 (ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 复合颗粒含量的增大和溅射功率的提高而增强, 最高可达 59.6 MPa. 复合涂层在模拟体液中浸泡一段时间后, 表面覆盖一层新生物质——含有 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的类骨磷灰石, 其晶粒非常小, 它与自然骨中无机相的结构成分相似, 表明复合涂层具有良好的生物活性.

**关键词:** HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 复合涂层; 射频磁控溅射; 结合强度; 生物活性

**中图分类号:** TQ174      **文献标识码:** A

### 1 引言

在医用钛合金 (Ti-6Al-4V) 基体上沉积羟基磷灰石 (HA) 涂层, 可综合该合金良好的力学性能与羟基磷灰石 (HA) 良好的生物活性, 从而成为目前人工骨种植体的研究热点之一, 并作为负重骨替代材料得以临床应用<sup>[1,2]</sup>. 目前制备 HA 涂层的方法主要有: 等离子喷涂法、激光熔覆法、电泳-沉积法、溶胶-凝胶法和烧结法<sup>[3,5]</sup>. 但是这些方法制备的 HA 涂层与 Ti-6Al-4V 基体间的结合强度低, 导致在植入人体内一段时间后发生涂层剥落, 这已成为骨科医生和材料工作者非常关注的问题<sup>[6]</sup>. 当前解决这一问题的途径有二个: 一是在 HA 涂层中添加氧化物 (ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等) 制备复合涂层; 其二是开发新的制备技术. 由于 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的机械强度较高, 并且具有良好的生物相容性, 可与 HA 复合制备 HA/ZrO<sub>2</sub> 复合涂层, 是改善涂层与基体结合的一种较好方法<sup>[7]</sup>. 近年来国内外有较多关于磁控溅射法制备 HA 生物薄膜材料的研究报道<sup>[8]</sup>, 磁控溅射制备的 HA 涂层具有以下优点: 膜层的基体结合强度高、基体温升较低、可以在大面积表面制备得到均匀的膜层、膜层成分易于控制、可以制备不同成分和配比的复合多层膜、易于制备高熔点物质的薄膜、工业规模化生产程度高等<sup>[9]</sup>.

**收稿日期:** 2005-10-31, **收到修改稿日期:** 2006-01-26

**基金项目:** 江苏省自然科学基金 (BK2003051); 江苏省复合材料工程技术研究中心研发项目 (BM2003014)

**作者简介:** 赵玉涛 (1964-), 男, 博士, 教授. E-mail: zhaoyt@ujs.edu.cn

本文结合磁控溅射技术和涂层复合技术制备了 HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti6Al4V 复合材料复合涂层,并应用 X 射线衍射仪 (XRD) 研究复合涂层的相组成,用扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 观察表面微观形貌,采用 ASTM C-633 方法测定涂层的结合强度,并开展模拟体液 (SBF) 试验研究涂层的生物活性。

## 2 实验

HA 粉体是以 (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 为原料采用溶胶-凝胶法自制的亚微米级超细 HA 粉体,其纯度为 99.5%。溅射靶材的制备是先配制 HA+10wt%ZrO<sub>2</sub>(3wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 混合粉体,球磨 6h(转速 100r/min) 混合均匀,然后用不锈钢模具 (φ76mm) 在 50MPa 压力下将混合粉体冷挤成圆饼状,最后烧结成尺寸为 φ60mm×3mm 的 HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 靶材。实验用基体材料为 Ti-6Al-4V 板材,尺寸为 30mm×30mm×3mm,其表面进行 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 喷砂处理,然后经 30%HNO<sub>3</sub> 酸洗 30min,并在丙酮和无水乙醇混合液中超声清洗 10min,用去离子水漂洗烘干。

复合涂层的制备采用 JGP500 超高真空多靶磁控溅射仪,其工艺过程为:先将 HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 靶材置入主溅射室,并对主溅射室和进样室分别抽真空至 8×10<sup>-5</sup>Pa、4×10<sup>-4</sup>Pa 时,然后充入高纯 99.9995% 氩气,再将 Ti-6Al-4V 基体送入进样室并对其进行反溅清洗 20min,然后将 Ti6Al4V 基体通过磁力杆送入主溅射室,在主溅射室真空度至 6×10<sup>-1</sup>Pa 时调节溅射功率起辉预溅射,溅射结束后从主溅射室取出试样即可。优化的磁控溅射工艺参数见表 1 所示。

表 1 磁控溅射制备复合涂层的最佳工艺参数

Table 1 Optimum sputtering parameters of composite coatings production

| Sputtering power/W | Substrate-target distance/mm | Sputtering gas | Background pressure/Pa | Argon pressure/Pa                       | Sputtering time/h |
|--------------------|------------------------------|----------------|------------------------|---|-------------------|
| 400                | 70                           | Ar             | 8×10 <sup>-5</sup>     | 5×10 <sup>-1</sup> ~ 9×10 <sup>-1</sup> | 7                 |

表 2 模拟体液和血浆的离子浓度 (mMol/L)

Table 2 Ion concentration of simulated body fluid (SBF) in comparison with human blood plasma concentration(mMol/L)

|              | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|--------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------|-------------------------------|
| SBF          | 142.0           | 5.0            | 2.5              | 1.5              | 4.2                           | 147.8           | 1.0                            | 0.5                           |
| Blood plasma | 142.0           | 5.0            | 2.5              | 1.5              | 27.0                          | 103.0           | 1.0                            | 0.5                           |

采用 JEOL-JXA-840A 型扫描电镜 (SEM) 和 DI Nanoscope III 原子力显微镜 (AFM) 观察 HA 生物薄膜界面和表面形貌,日本理学 D/max3C 型 X 射线衍射仪 (XRD) 和 PE1760X 红外光谱仪 (FTIR) 分析后处理前后 HA 生物薄膜的相组成和化学组成。采用 ASTM C-633 方法测定涂层与基体的界面结合强度,在 INSTON-1195 型电子拉伸试验机上进行,拉伸速率为 0.1mm/min,每一结合强度为 5 个试样数据的平均值。模拟体液试验是先用 NaCl、NaHCO<sub>3</sub>、KCl、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和蒸馏水配制模拟体液 (Simulated body fluid, SBF),并用盐酸和 (CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> 保持溶液 pH 值为 7.4,其离子浓度如表 2。磁控溅

射的复合涂层试样经丙酮超声清洗、去离子水淋洗,干燥后浸泡于 SBF(其温度始终保持在 37℃)中,分别浸泡 7 天和 15 天后取出试样,用 SEM 观察涂层表面形貌, FTIR 分析涂层表面形成的新物质。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 复合涂层的相组成和形貌

图 1 为溅射制备得到的复合涂层的 XRD 图谱。由图 1(a) 可见,涂层中仅出现基体成分 Ti 的衍射特征峰,同时存在大量的非晶态。这表明,磁控溅射制备的复合涂层以非晶态为主。主要原因在于:靶材成分在 Ar 离子高能轰击过程中,被高速溅射沉积在具有良好导热性的 Ti-6Al-4V 基体合金表面,涂层快速冷却来不及结晶,从而以无定形状态出现。实践已证明<sup>[5]</sup>:非晶态的 HA 涂层的抗体液溶解能力及体液环境条件下的稳定性都大大低于结晶态的 HA 涂层,倘若直接将这种非晶态的 HA 涂层植入人体内,则在较短时期内即发生失效而不能满足临床的需要。因此,本文将溅射态的复合涂层在大气条件下进行后退火处理,以期使非晶态的涂层转化为晶态涂层,其最佳工艺为:在室温下以 6~8℃/min 升温至 400℃,保温 4h,然后随炉冷却至室温。对经后处理的溅射涂层进行 X 射线衍射仪(XRD)物相分析,结果如图 1(b) 所示。由图 1(b) 可以看出:经后处理的复合涂层中主要含有 HA、ZrO<sub>2</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物相,此外还有少量的 TCP 和 CaO 相,这与溅射用 HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)靶材成分相吻合。此外,复合涂层中少量的 TCP 和 CaO 相是由于溅射过程中 HA 的分解所致,且这些相也随着 (ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 加入量的增加而减少。

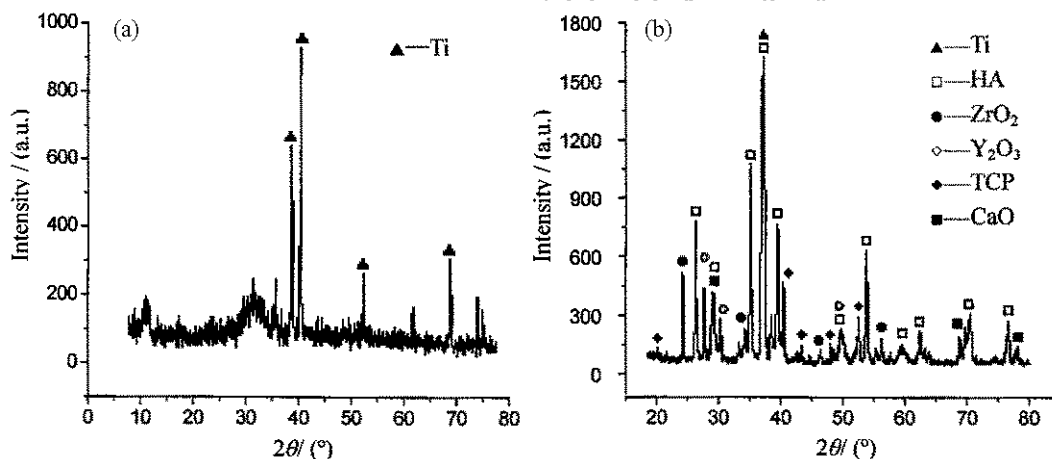


图 1 溅射态 (a) 和热处理态 (b) 复合涂层的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of as-sputtered (a) and heat-treated (b) composite coatings

对溅射制备并进行后处理得到的 HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti6Al4V 复合涂层进行扫描电镜观察,其表面形貌如图 2 所示。由图 2 可见, HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti6Al4V 复合涂层的表面凹凸不平,图 2(b) 为图 2(a) 的局部放大照片,由 2(b) 可以看到:复合涂层的表面呈现出网状结构和较多的孔隙,其孔隙直径约为 0.5~2.0 μm,孔隙面积占涂层表面积的 30%~40%,这种结构大大增加了涂层的微观表面积,使涂层在植入人体后与新生骨组织结合界面处的接触面积增加。根据文献 [10] 报道:骨组织可在 <5 μm 的孔隙中生长。因此,该涂层的表面网状多

孔结构为新生骨组织的形核提供了条件,从而提高该复合涂层种植体在体内的骨性结合.

图 3 为溅射制备并经后退火处理的  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)/\text{Ti6Al4V}$  复合涂层的 AFM 照片. 由图 3 可见,这类涂层呈平面球状堆积生长,结构较紧密且涂层厚度较均匀,而且距离 Ti-6Al-4V 基体越近,晶粒越细小,这是由于接近基体处涂层结晶时冷却速度较快所致. 此外,溅射沉积的初期涂层 AFM 观察发现,复合涂层与基体结合处非常紧密.

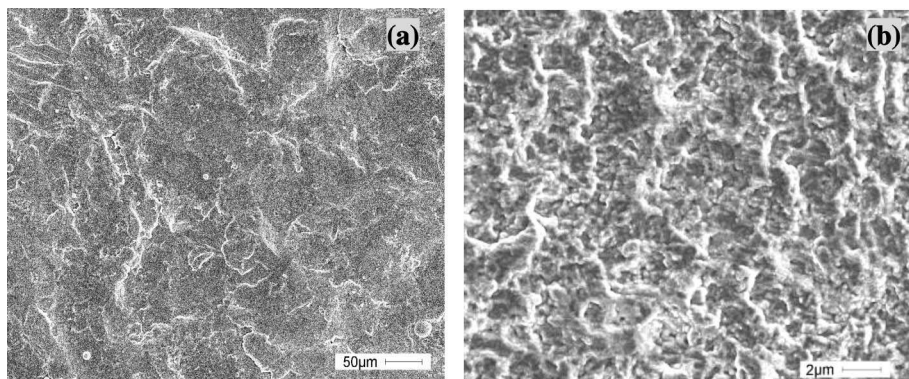


图 2  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)/\text{Ti6Al4V}$  复合涂层后退火处理后表面的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)/\text{Ti6Al4V}$  composite coating treated by post-annealing treatment

(a) Low magnification morphology; (b) High magnification morphology

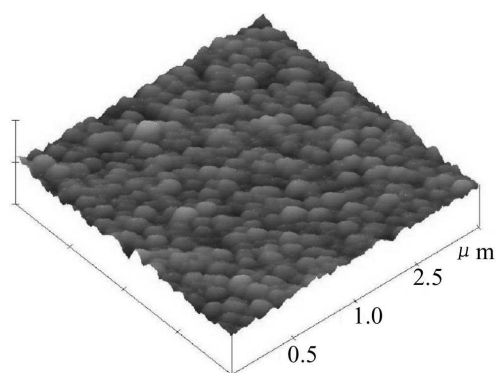


图 3  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)/\text{Ti6Al4V}$  复合涂层后退火处理后表面的 AFM 照片

Fig. 3 AFM micrograph of  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)/\text{Ti6Al4V}$  composite coating treated by post-annealing treatment

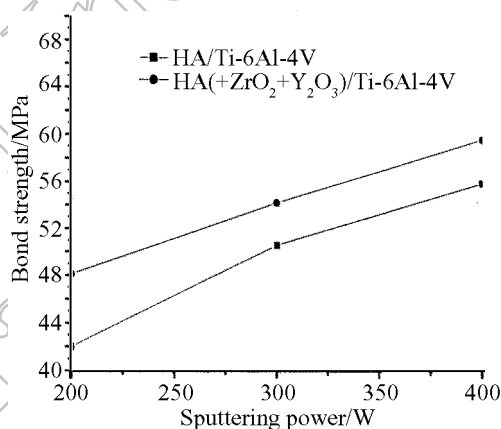


图 4 溅射功率对 HA 涂层和  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)$  复合涂层界面结合强度的影响

Fig. 4 Influence of sputtering power on the bond strength for HA coatings and  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)$  composite coatings

### 3.2 复合涂层的界面结合强度

图 4 为溅射功率对 HA/Ti6Al4V 涂层和  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)/\text{Ti6Al4V}$  复合涂层界面结合强度的影响. 由图 4 可见,随着溅射功率的增大,涂层 / 基体间界面结合强度也随之增大,而且在相同溅射功率条件下  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)/\text{Ti6Al4V}$  复合涂层的界面结合强度显著高于 HA/Ti6Al4V 涂层的界面结合强度. 对  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)/\text{Ti6Al4V}$  复合涂层而言,当溅射功

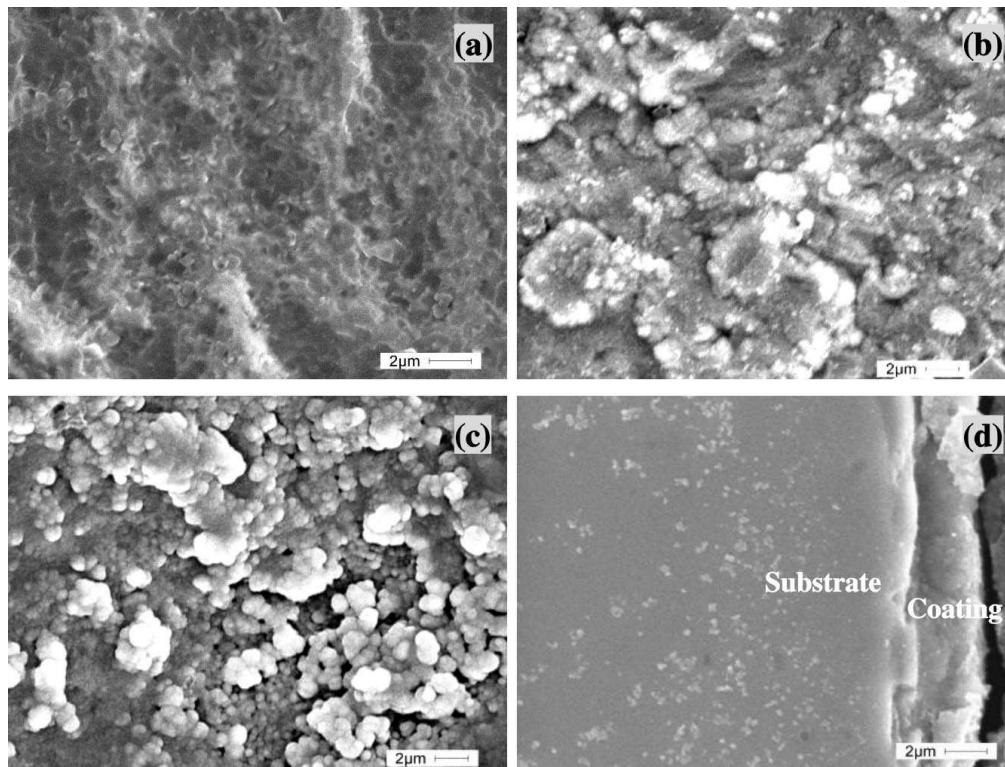


图 5  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)$  复合涂层在 SBF 浸泡前后的表面及横断面 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrographs of surface and cross-section for  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)$  composite coatings before and after immersed in simulated body fluid (SBF)

(a) Surface morphology of coating before immersing; (b) Surface morphology of coating immersed in SBF for 7 days; (c) Surface morphology of coating immersed in SBF for 15 days; (d) Cross-section morphology of coating immersed in SBF for 15 days

率为 400W 时溅射沉积的涂层界面结合强度达 59.6MPa.

### 3.3 模拟体液试验

图 5 为溅射制备并经后退火处理的  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)$  复合涂层经模拟体液 (SBF) 浸泡 7 天和 15 天的表面及横断面 SEM 照片.

由图 5 可见, 复合涂层在模拟体液浸泡 7 天后, 其表面产生大量的新物质 (如图 5(b) 所示), 随着涂层在模拟体液中浸泡时间的延长, 如浸泡 15 天后, 涂层表面新物质的颗粒进一步增大, 且逐渐覆盖涂层表面 (如图 5(c) 所示). 复合涂层在模拟体液 (SBF) 浸泡后的横断面 SEM 照片如图 5(d) 所示, 由图 5(d) 可见, 复合涂层经模拟体液浸泡 15 天后, 复合涂层 / 基体界面结合处没有

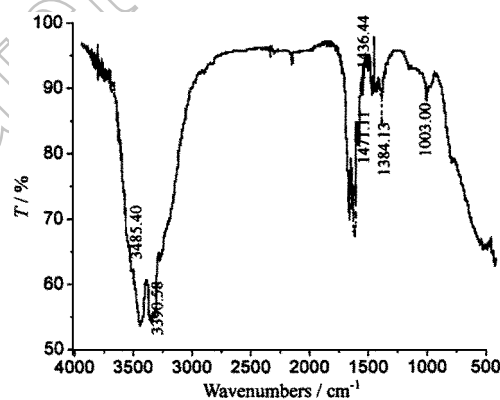


图 6  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)$  复合涂层在 SBF 浸泡 15 天后的 FTIR 图谱

Fig. 6 FTIR pattern of  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)$  composite coating immersed in simulated body fluid (SBF) after 15 days

出现任何层裂出现, 仍很牢固, 其界面结合状态与浸泡前一致. 此外, 观察复合涂层的厚度发现浸泡 15 天后的涂层厚度与浸泡 7 天的涂层厚度相差不明显, 分析其原因在于: 虽随浸泡时间的增加, 复合涂层在模拟体液中会发生一定程度上的溶解, 但其溶解速度较为缓慢, 而且在复合涂层表面又产生了大量的新物质, 因此总体上涂层厚度变化不明显.

对经过模拟体液浸泡 15 天后  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)$  复合涂层表面的新生成物质进行红外光谱 (FTIR) 分析, 如图 6 所示. 由图 6 可见, 在  $3435.40$  和  $3390.58\text{cm}^{-1}$  出现了  $\text{OH}^{-1}$  的特征峰, 在  $1471.11$ 、 $1436.44$  和  $1384.13\text{cm}^{-1}$  出现  $\text{CO}_3^{2-}$  的特征峰, 在  $1003.00\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{PO}_4^{3-}$  的特征峰, 这表明,  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)$  复合涂层在模拟体液中所生成新的物质为碳酸磷灰石 (Carbonate-apatite), 据文献报道: 材料在模拟体液中形成碳酸磷灰石层, 是材料具有生物活性的一个重要标志<sup>[11]</sup>.

## 4 结论

1. 采用磁控溅射法制备了  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)/\text{Ti6Al4V}$  复合涂层, 其溅射态呈非晶态, 但经过后退火处理, 可使其转化为晶态, 恢复缺失的  $\text{OH}^{-1}$ .
2.  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)/\text{Ti6Al4V}$  复合涂层的微观表面凹凸不平, 并呈现网状结构和较多的孔隙, 其孔隙直径约为  $0.5\sim 2.0\mu\text{m}$ , 孔隙面积占涂层表面积的  $30\%\sim 40\%$ . 这种结构大大增加了涂层的微观表面积, 有利于涂层在植入人体后与新生骨组织的结合.
3.  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)/\text{Ti6Al4V}$  复合涂层的界面结合强度随  $(\text{ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)$  复合颗粒含量的增加和溅射功率的提高而增强, 最高可达  $59.6\text{MPa}$ .
4. 模拟体液试验表明  $\text{HA}(\text{+ZrO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3)/\text{Ti6Al4V}$  复合涂层具有良好的生物活性.

## 参考文献

- [1] Keller L, Dollase W A. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2000, **49** (2): 244–249.
- [2] Ha S W, Mayer J, Koch B, et al. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1994, **5** (6-7): 481–484.
- [3] 慈 勇, 徐可为. 硅酸盐通报, 1997, **5**: 47–49.
- [4] Manso M, Jimenez C, Morant C, et al. *Biomaterials*, 2000, **21** (17): 1755–1761.
- [5] Nelea V, Morosanu C, Iliescu M, et al. *Applied Surface Science*, 2004, **228**: 346–356.
- [6] Hsieh M F, Perng L H, Chin T S. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, **74** (3): 245–250.
- [7] 郑学斌, 丁传贤 (ZHEN Xue-Bin, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15** (2): 341–346.
- [8] Dijk V, Schaeken K, Wolke, et al. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1995, **29** (2): 269–276.
- [9] Jansen J A, Wolke J G C, Swann S, et al. *Clinical Oral Implants Research*, 1993, **4**: 28–34.
- [10] Ding S J, Ju C P, Lin J H C. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1999, **44** (3): 266–279.
- [11] Ding S J, Lee T L, Chu Y H. *Journal of materials Science Letters*, 2003, **22**: 479–482.

## HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti6Al4V Bioactive Composite Coating Fabricated by RF Magnetron Sputtering

ZHAO Yu-Tao, CHENG Xiao-Nong, DAI Qi-Xun, LIN Dong-Yang, LI Su-Min  
(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti6Al4V composite coatings were fabricated successfully by radio-frequency magnetron sputtering RF-MS technique. The surface and interface morphologies, phase composition and chemical structure of the composite coatings were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Experimental results show that the amorphous coating deposited by RF-MS can be transferred into that with crystalline structure and restored OH<sup>-</sup> group by post-annealing. The surface morphology of composite coatings is coarse and uneven with the well-distributed concaves. The average diameter of these concaves is in the range of 0.5~2.0 μm, and the surface area of these concaves is about 30%~40%. These concaves will greatly increase the micro-surface area of coating. Interfacial tensile test indicates that the interfacial bond strength between HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti6Al4V composite coating and substrate is 59.6MPa. Furthermore, the bond strength of HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti6Al4V composite coatings is enhanced with the increasing of sputtering power. Results of simulated body fluid (SBF) test indicate that a new substance on the surface of HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) composite coating will be produced after the composite coating immersed in simulated body fluid (SBF), this substance is bone-like apatite containing CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> group and has very small grain size and amorphous structure, its structure and composition are similar to those of natural bone. Thus, HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti6Al4V composite coatings have good biocompatibility and bioactivity.

**Key words** HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti6Al4V composite coatings; radio-frequency magnetron sputtering; bond strength; bioactivity