

热处理对脉冲激光沉积羟基磷灰石薄膜组织和性能的影响

吴 健 许立立 杨 森

(南京理工大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210094)

摘要 利用脉冲激光沉积技术在 Ti6Al4V(TC4)合金表面制备了羟基磷灰石(HA)薄膜,研究了退火温度对薄膜组织和性能的影响。采用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X射线衍射(XRD)和傅里叶红外光谱(FTIR)等分析手段对热处理前后薄膜的表面形貌、成分和组织结构进行了分析;采用轮廓仪、接触角测量仪分别对热处理前后薄膜的表面粗糙度和润湿性进行了测量。实验结果表明,利用脉冲激光沉积技术制备的 HA 薄膜致密、无缺陷,主要由非晶相组成。热处理后的薄膜结晶度提高、表面粗糙度增大,Ca/P 比更接近于 HA,具有更好的表面亲水性。但是过高的热处理温度(700 ℃)会导致薄膜中微裂纹的出现。

关键词 薄膜;脉冲激光沉积;羟基磷灰石;热处理;结晶度

中图分类号 TB34;TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.0507003

Influence of Heat Treatment on the Microstructure and Properties of Pulsed Laser Deposited Hydroxyapatite Thin Films

Wu Jian Xu Lili Yang Sen

(School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China)

Abstract Pulsed laser deposition is used to prepare hydroxyapatite (HA) thin films onto Ti6Al4V (TC4) substrate, and the influence of the annealing temperature on the microstructure and properties is investigated. The morphology, composition and microstructure of the HA films are detected by the scanning electron microscope (SEM), the energy disperse spectroscopy (EDS), X-ray diffraction and the Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, respectively. The surface roughness and wettability are investigated separately by the profilometer and the contact angle measurement. The experimental results demonstrat that the as-deposited film is compact and defect-free, which is mainly composed of amorphous phase. After heat treatment, the film has a higher crystallinity and roughness, and the ratio of Ca/P is closer to that of HA, and the surface becomes more hydrophilia compared with the bare substrate and the as-deposited one. However, the exorbitant annealing temperature (700 ℃) can result in microcracks on the film.

Key words thin films; pulsed laser deposition; hydroxyapatite; heat-treatment; crystallinity

OCIS codes 140.2180; 160.1435; 310.1860

1 引 言

钛合金生物毒性低、强度高、耐腐蚀性好,在医用植入领域得到了广泛的应用。但是目前医用钛合

金属材料仍然有一些问题,如生物活性不够理想、含有 Al、V 等对人体有毒性的元素。通过表面改性的方法,在钛合金表面制备了一层生物相容性好的羟基

收稿日期: 2011-11-21; **收到修改稿日期**: 2012-02-09

基金项目: 国家自然科学基金(50871055)、江苏省自然科学基金(BK2008418)和南京理工大学自主科研专项计划(2011PYXM07)资助课题。

作者简介: 吴 健(1987—),男,硕士研究生,主要从事脉冲激光沉积技术方面的研究。E-mail: wujian8779@163.com

导师简介: 杨 森(1967—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事材料的激光加工和生物材料表面活性等方面的研究。E-mail: yangsen@njjust.edu.cn(通信联系人)

磷灰石(HA)薄膜,既可以提高植入体生物活性,也可以有效阻止钛合金中有毒元素离子的扩散。目前,在钛合金表面制备 HA 薄膜的方法很多,主要有等离子体喷涂法^[1]、溶胶凝胶法^[2]、电泳沉积法^[3]、激光熔覆法^[4]等。其中,等离子体喷涂法是唯一在商业上广泛应用的制备 HA 涂层的技术。虽然该法制备的 HA 膜层能较快地促进骨愈合,但是工艺参数不易控制,制备的涂层不均匀,存在裂纹、孔洞等缺陷,影响种植体在生物体内的稳定性^[5]。脉冲激光沉积法(PLD)作为一种新的制膜技术在近年来得到了广泛的应用^[6~8],这是因为利用 PLD 技术可以制备与靶材化学计量比相接近的薄膜,同时制备的薄膜具有连续性好、结构致密、组织细小等优点,但是在惰性气体氛围下,PLD 法制备的 HA 薄膜呈非晶态^[9],而非晶态薄膜在人体环境中极易溶解,起不到长久的保护作用,最终会导致植入失效^[10]。本文主要研究了退火温度对薄膜组织结构和性能的影响。

2 实 验

2.1 靶材与基体材料

采用粒度为 10~20 μm 、高结晶度的 HA 粉末作为靶材。在 200 MPa 的压力下,用冷等静压法将 HA 粉末压成 $\phi 32 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的薄片,然后在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结 2 h,加热速度为 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,随炉冷却。

基体材料为 Ti6Al4V(TC4)合金,将合金样品线切割成 10 mm \times 10 mm \times 1 mm 的薄片。沉积前先用金相砂纸打磨到 1000 $\#$,再用金刚石研磨膏进行机械抛光,然后将薄片分别在丙酮、乙醇和去离子水中超声波清洗 10 min。

2.2 PLD 实验

PLD 实验采用 COMPexPRO 201 型 KrF 激光器(波长为 248 nm)和 PLD-450a 型脉冲激光沉积系统。激光器工作频率为 8 Hz,基体与靶材之间的距离为 68 mm,激光束与靶材表面成 45 $^{\circ}$ 角。为防止靶材被击穿,以及提高沉积薄膜的均匀性,沉积过程中靶材以 10 r/min 的速度旋转。对沉积系统抽真空到真空度约 1 Pa 后,沉积腔内充入 Ar 气,并使其动态真空度保持在 45 Pa。利用电阻丝对样品台进行加热,控制温度为 500 $^{\circ}\text{C}$,加热速度为 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。激光输出能量设为 150 mJ,沉积时间为 30 min。沉积完成后,通过设定程序使基体温度以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度开始降温,当温度降到 120 $^{\circ}\text{C}$ 后取出试样。

2.3 热处理

为了提高薄膜的结晶度,进而提高其稳定性,降低其溶解速度,对制备好的薄膜进行热处理。热处理在 HTF-1700 型高温箱式电炉中进行,热处理温度分别为 450 $^{\circ}\text{C}$ 和 700 $^{\circ}\text{C}$,加热速度为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保温 3 h,随炉冷却。

2.4 组织特征分析及性能测试

采用 D8-Advance 型 X 射线衍射(XRD)仪来分析 HA 薄膜的相结构。采用 NICOLET IS10 型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪进行 HA 薄膜的红外光谱分析,扫描范围为 4000~550 cm^{-1} 。红外光谱反映样品中的 OH^{-} 和 PO_4^{3-} 等基团特征和晶体结构的信息。采用 XQUANTA200 型扫描电镜(SEM)及其能谱仪(EDS)附件对沉积薄膜进行表面形貌观察,并测定薄膜表面的 Ca/P 比。利用 Taylor Hobson PGI 840 型轮廓仪对薄膜表面粗糙度进行测量。采用 Powereach 接触角测量仪进行薄膜接触角的测量。

3 结果与讨论

3.1 薄膜表面形貌

图 1(a)是在 45 Pa 氩压和基体温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下得到的 HA 薄膜的典型表面形貌。由图可见,薄膜表面致密,没有孔洞和裂纹,但在薄膜表面有大量的颗粒存在,直径在几百纳米到几微米之间,呈球形。这些颗粒是靶材物质在高能密度激光束照射下迅速气化产生压力,导致熔融态的靶材物质溅射到基体上形成的。图 1(b)是 HA 薄膜在 450 $^{\circ}\text{C}$ 保温 3 h 后试样的表面形貌,颗粒大小和分布没有发生明显的变化,但在 700 $^{\circ}\text{C}$ 进行相同时间的热处理后,试样表面出现了微裂纹,这可能是由于 HA 与 TC4 基体之间的热膨胀系数相差较大而造成的,也可能是热处理过程中升、降温速度过快所致。这些微裂纹的存在和扩展,会导致薄膜的脱落,严重影响植入体的使用寿命。

利用能谱对靶材和薄膜表面的化学成分进行测试,结果列于表 1。可以发现,制备的靶材与 HA 的 Ca/P 比理论值 1.67 非常接近。而沉积后未经热处理薄膜的 Ca/P 比理论值偏大。原因是在沉积过程中,脉冲激光打击到靶体时产生瞬间高温使部分 HA 分解形成 P_2O_5 , P_2O_5 在高温作用下气化,造成 P 元素的损失。经过热处理后,薄膜的非晶态相逐渐转变为晶态的 HA,使 Ca/P 比下降,并且,随着热处理温度的升高,Ca/P 比越接近于理论值 1.67。

这是因为随着热处理温度的升高,非晶相和其他杂相逐渐转变为 HA 晶相的缘故,与朱瑞富等^[11]的研

究结果一致。Ca/P 比的增加有利于提高薄膜的生物活性和稳定性。

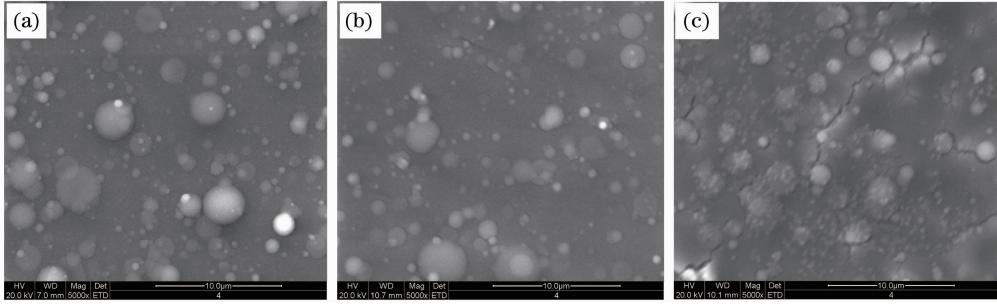


图 1 薄膜的表面形貌。(a) 未热处理; (b) 450 °C 热处理; (c) 700 °C 热处理

Fig. 1 Surface morphologies of the films. (a) Unannealed; (b) annealed at 450 °C; (c) annealed at 700 °C

表 1 靶材和薄膜表面能谱分析(原子数分数, %)

Table 1 Surface EDS analysis of the target and the films (Atom fraction, %)

HA	O	Ca	P	Ti	Al	V	C	Ca/P
Target	53.93	28.05	16.9	—	—	—	1.12	1.66
Unannealed	57.43	12.76	6.66	17.93	2.52	1.82	0.87	1.92
Annealed at 450 °C	57.40	12.84	7.09	18.84	2.65	1.04	0.14	1.81
Annealed at 700 °C	59.27	14.48	8.27	13.32	3.63	0.85	0.18	1.75

3.2 薄膜的相组成

图 2 所示为 HA 靶材与薄膜热处理前后的 XRD 图谱。可以发现,靶材为高结晶度的 HA。未热处理样品 XRD 图谱除了基体中 Ti 的尖锐衍射峰外,没有 HA 的晶态衍射峰,而在 $2\theta=30^\circ\sim 35^\circ$ 时发现轻微漫散峰,表明 HA 薄膜是非晶的,这可能是由于在沉积过程中高温等离子体在较冷的基体上过快冷却,原子来不及扩散的缘故,也可能是由于在沉积过程中羟基磷灰石羟基缺失而造成的^[12]。经过在 450 °C 3 h 的热处理,膜层相组成发生了明显的变化,如图 2(c) 所示,在 $2\theta=26^\circ$ 和 $2\theta=32^\circ$ 左右出现代表晶态 HA 的衍射峰,但强度很小。进一步提

高热处理温度到 700 °C,经过 3 h 的热处理后,HA 在 $2\theta=32^\circ$ 左右的三强峰都出现了,见图 2(d),说明薄膜的结晶度进一步得到提高。同时发现,随着热处理温度的提高,有 TiO_2 的衍射峰出现,这是由于热处理过程中,基体中的 Ti 与空气中的氧气发生反应生成的。 TiO_2 是一种生物活性材料,少量的 TiO_2 几乎不影响薄膜的生物性能,反而有利于缓解薄膜内部的热应力^[13]。

3.3 HA 薄膜的傅里叶红外光谱分析

图 3(a) 是 HA 靶材的红外光谱,靶材中出现了 CO_3^{2-} 的吸收峰,因为在烧结 HA 靶材的过程中,空气中的 CO_2 会导致合成产物中不可避免地存在 CO_3^{2-} 替代 PO_4^{3-} 和 OH^- 的现象,所以烧结后的靶材中含有一定量 CO_3^{2-} 取代 PO_4^{3-} 形成的碳磷灰石。试样热处理后 CO_3^{2-} 吸收峰逐渐变弱,700 °C 热处理后几乎消失,这是由于薄膜中含 CO_3^{2-} 的物质在热处理过程中发生了分解。 PO_4^{3-} 吸收峰在热处理后依然存在且较热处理前更加尖锐化,700 °C 热处理后 PO_4^{3-} 在 1089 cm^{-1} 和 963 cm^{-1} 的两个吸收峰重新出现,与 HA 靶材中 PO_4^{3-} 吸收峰的位置相同,强度相对较弱。未经热处理薄膜中未发现 OH^- 吸收峰,这应该这是由于沉积过程中发生了脱羟反应。经过 450 °C 热处理的试样也没有观察到明显的 OH^- 吸收峰,700 °C 热处理后 OH^- 在 627 cm^{-1} 左右的吸收峰重新出现,这是由于部分非 HA 相已经转变为 HA,但是薄膜结晶度没有 HA 原始粉末

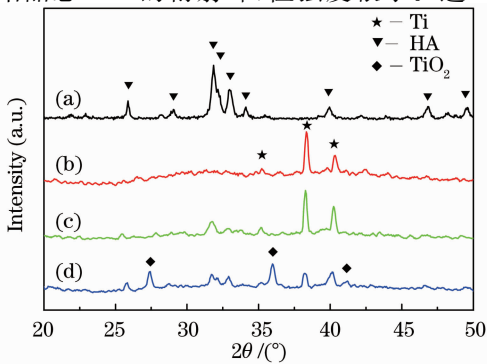


图 2 HA 靶材及薄膜的 XRD 图谱。(a) HA 靶材; (b) 未热处理; (c) 450 °C 热处理; (d) 700 °C 热处理

Fig. 2 XRD patterns of the target and the films. (a) HA target; (b) unannealed; (c) annealed at 450 °C; (d) annealed at 700 °C

高^[14]。PO₄³⁻吸收峰的锐化和OH⁻吸收峰的出现都表明热处理后薄膜结晶度在提高,这将有利于膜层生物稳定性的提高和骨整合的形成^[15]。

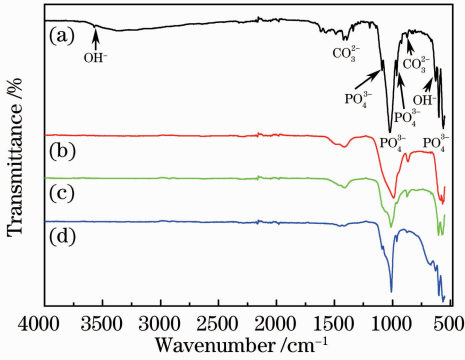


图3 HA靶材及薄膜的红外光谱。(a) HA靶材;
(b)未热处理;(c)450 °C热处理;(d)700 °C热处理

Fig.3 FTIR spectra of the target and the films. (a) HA target; (b) unannealed; (c) annealed at 450 °C; (d) annealed at 700 °C

3.4 表面粗糙度与润湿性

图4为热处理前后样品表面的粗糙度。试样表面沉积薄膜后出现了HA颗粒,表面变得起伏,粗糙度明显增加。随着热处理温度的提高,薄膜表层出现了孔洞、裂纹等缺陷,表面粗糙度提高。种植体表面粗糙度的增大可增加种植体表面积,对组织起引导作用。另外粗糙的表面也有利于蛋白附着,成骨细胞在粗糙的表面有更好的附着力。生物大分子如蛋白质,在植入体上的附着强度受植入体表面亲水/疏水性的影响。润湿性是使生物细胞固定的一个重要因素^[16]。根据Vogler^[17]对亲水/疏水表面的定义,以水滴接触角的65°为分界线,大于65°的属于疏水,小于65°的属于亲水。亲水性的表面更容易使骨细胞粘附和增殖。图5所示为TC4合金基体以及热处理前后HA薄膜的接触角测试结果。未沉积的TC4基体接触角约为94°,表面属于疏水性表面,不能被去离子水所润湿。沉积HA薄膜后,接触角约为33°,属于亲水性表面,试样表面亲水性得到明显改善。经过热处理后的HA薄膜表面接触角变得更小,450 °C热处理后薄膜表面接触角约为10°,而700 °C热处理后薄膜表面的水滴几乎是平铺在上面,接触角趋近于0°,能够很好地被水润湿。接触角的减小,表明沉积HA薄膜和热处理均有利于细胞附着与增殖。但是,在700 °C热处理后,薄膜的表面出现了微裂纹,直接影响薄膜的完整性。事实上,薄膜结晶度并不是越高越好。结晶度高,薄膜溶解速度越慢,HA小晶粒的析出也越

慢^[18],直接影响到骨生长的速度。反之,在450 °C进行热处理时,薄膜具有一定的结晶度,且致密、无缺陷。一方面,晶体相的存在可以保证薄膜在植入后不至于过快溶解;另一方面,薄膜中含有的非晶相的快速溶解,可使溶液局部的P⁵⁺和Ca²⁺富集,有利于HA的沉积析出。

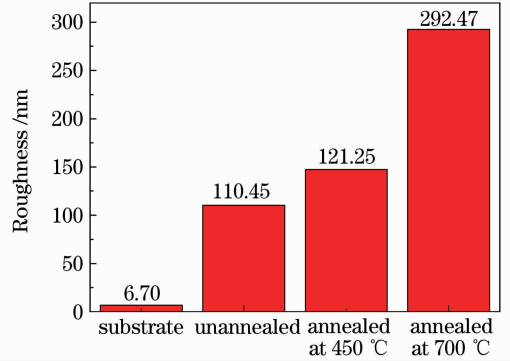


图4 TC4合金基体以及热处理前后HA薄膜的表面粗糙度

Fig.4 Surface roughness of the substrate and the films before and after annealing

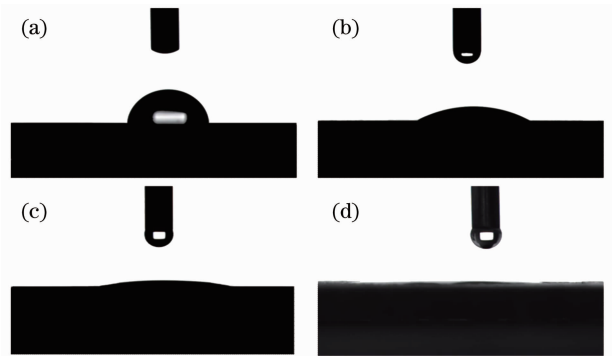


图5 经过不同处理的试样表面接触角。(a)基体;
(b)未热处理;(c)450 °C热处理;(d)700 °C热处理

Fig.5 Contact angle images for water droplet on different samples. (a) Substrate; (b) unannealed; (c) annealed at 450 °C; (d) annealed at 700 °C

4 结 论

1) 在500 °C、45 Pa Ar气氛下制备的HA薄膜呈非晶态。薄膜表面致密、无裂纹,但是表面富集球状颗粒,直径在几百纳米到几微米之间。

2) 热处理可使薄膜由非晶态向晶态转变,随着热处理温度的升高,薄膜的Ca/P比越接近于理论值1.67,但过高的热处理温度(700 °C)会导致薄膜中微裂纹的出现,降低涂层的质量。

3) 热处理可以改善沉积薄膜的润湿性,热处理温度越高,薄膜表面润湿角就越小,亲水性越好。但

过高的热处理温度导致的高结晶度会降低膜层的生物活性,将不利于诱导 HA 的沉积和骨组织的生长愈合。

参 考 文 献

- 1 C. Renghini, E. Girardin, A. S. Fomin *et al.*. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings from nanostructured granules[J]. *Mater. Sci. Engng. B*, 2008, **152**(1-3): 86~90
- 2 H. W. Kim, H. E. Kim, J. C. Knowles. Fluor-hydroxyapatite sol-gel coating on titanium substrate for hard tissue implants[J]. *Biomaterials*, 2004, **25**(17): 3351~3358
- 3 J. Ma, C. Wang, K. W. Peng. Electrophoretic deposition of porous hydroxyapatite scaffold[J]. *Biomaterials*, 2003, **24**(20): 3505~3510
- 4 Chen Chuanzhong, Wang Diangang, Xu Ping *et al.*. Microstructure of laser cladding hydroxyapatite bioceramic gradient coatings [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(8): 1021~1024
陈传忠, 王佃刚, 徐 萍等. 激光熔覆 HA 生物陶瓷梯度涂层的微观组织结构[J]. *中国激光*, 2004, **31**(8): 1021~1024
- 5 Y. Z. Yang, K. H. Kim, J. L. Ong. A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process-an alternative to plasma spraying[J]. *Biomaterials*, 2005, **26**(3): 327~337
- 6 Luo Le, Zhao Shumi, Qiu Jihong *et al.*. Influence of the substrate temperature upon the diamond-like carbon films deposited by pulsed laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2063~2067
罗 乐, 赵树弥, 仇冀宏等. 衬底温度对脉冲激光沉积类金刚石薄膜的影响[J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 2063~2067
- 7 Liu Yunyan, Cheng Chuanfu, Song Hongsheng *et al.*. Morphology analysis of ZnO:Ga thin films deposited by pulsed laser deposition[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(1): 0131003
刘云燕, 程传福, 宋洪胜等. 激光溅射沉积制备的 ZnO:Ga 薄膜表面形貌分析[J]. *光学学报*, 2011, **31**(1): 0131003
- 8 Wan Xiaojing, Wang Li, Chen Jiangbo *et al.*. Effect of variable partial pressure of oxygen for SrTiO₃ thin films using pulsed laser deposition[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(9): 0907002
万晓婧, 王 丽, 陈江博等. 氧分压对脉冲激光沉积 SrTiO₃ 薄膜性质的影响[J]. *中国激光*, 2011, **38**(9): 0907002
- 9 Q. H. Bao, C. Z. Chen, D. G. Wang *et al.*. Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films under Ar atmosphere[J]. *Mater. Sci. Engng. A*, 2006, **429**(1-2): 25~29
- 10 G. P. Dinda, J. Shin, J. Mazumder. Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films on Ti-6Al-4V; Effect of heat treatment on structure and properties[J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, **5**(5): 1821~1830
- 11 Zhu Ruifu, Wang Diangang, Lü Yupeng *et al.*. A study on thermal crystallization technology of hydroxyapatite coating[J]. *Chinese Journal of Oral Implantology*, 2002, **7**(1): 13~15
朱瑞富, 王佃刚, 吕宇鹏等. 羟基磷灰石涂层热处理晶化工艺研究[J]. *中国口腔种植学杂志*, 2002, **7**(1): 13~15
- 12 F. Garcia, J. L. Arias, B. Mayor *et al.*. Effect of heat treatment on pulsed laser deposited amorphous calcium phosphate coatings[J]. *J. Biomed. Mater. Res.*, 1998, **43**(1): 69~76
- 13 Bao Quanhe. Study of Microstructures and Properties of Pulsed Laser Deposited Hydroxyapatite Thin Films [D]. Jinan: Shandong University, 2006. 31
包全和. 脉冲激光沉积羟基磷灰石薄膜微观组织及性能表征[D]. 济南: 山东大学, 2006. 31
- 14 B. C. Wang, E. Chang, C. Y. Yang *et al.*. Characteristics and osteoconductivity of three different plasma-sprayed hydroxyapatite coatings [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 1993, **58**(2-3): 107~117
- 15 W. C. Xue, S. Y. Tao, X. Y. Liu *et al.*. In vivo evaluation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings having different crystallinity[J]. *Biomaterials*, 2004, **25**(3): 415~421
- 16 C. J. Wilson, R. E. Clegg, D. I. Leavesley *et al.*. Mediation of biomaterial-cell interactions by adsorbed proteins: a review[J]. *Tissue Engng.*, 2005, **11**(1-2): 1~18
- 17 E. A. Vogler. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces[J]. *Adv. Colloid. Interfac.*, 1998, **74**(1-3): 69~117
- 18 H. T. Zeng, W. R. Lacefield. The study of surface transformation of pulsed laser deposited hydroxyapatite coatings [J]. *J. Biomed. Mater. Res.*, 2000, **50**(2): 239~247