

微弧氧化处理纯钛种植体的表面性状分析

田智慧¹, 冉 炜², 郭 冰², 舒大龙², 南开辉³, 王迎军³

(1. 南方医科大学南方医院口腔科, 广东 广州 510515; 2. 中山大学附属第一医院口腔颌面外科, 广东 广州 510060; 3. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:【目的】利用微弧氧化工艺处理纯钛种植体构建粗化、活化的种植体表面, 并对其表面形态和结构进行观察和分析。【方法】将纯钛种植体在一定电压和电解液配方中经过微弧氧化处理后, 扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射分析(XRD)、X-射线光电子能谱仪(XPS)分析观察微弧氧化处理后的纯钛种植体表面的结构和形态特征。【结果】经过微弧氧化处理后的钛种植体表面含有丰富的钙磷元素, 其中 Ca/P 和 Ca/Ti 比例分别是 1.73 和 0.76。氧化膜与基体结合紧密(64.5 ± 2.2)MPa, 表层氧化膜明显可见许多胞状孔穴凹陷, 疏松多孔, 靠近钛基体的较表层致密, 而且表面主要有晶红石, 锐钛矿存在, 具有较高的表面能。【结论】利用微弧氧化技术处理纯钛种植体后可以得到富含钙磷元素, 表面疏松多孔, 与基体结合牢固, 具有一定梯度的、与基体结合牢固的表面形态结构。

关键词: 钛; 微弧氧化; 氧化膜; 口腔种植体

中图分类号: R78 文献标识码: A 文章编号: 1672-3554(2008)04-0423-04

Analysis and Assessments on Topography of Pure Titanium Implant Surface after Micro-arc Oxidation Treatment

TIAN Zhi-hui¹, RAN Wei², GUO Bing², SHU Da-long², NAN Kai-hui³, WANG Ying-jun³

(1. Department of Stomatology, Southern Medical University, Guangzhou 510515, China; 2. Department of Oral Maxillofacial Surgery, First Affiliated Hospital of SUN Yat-sen University, Guangzhou 510060, China; 3. College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: 【Objective】 To get the rough and bioactive compound titanium-based implant surface by micro-arc oxidation treatment, and analysis and assessments on topography of it. 【Methods】 The pure titanium implant was treated by micro-arc oxidation. Then the microstructure, roughness, surface energy, thickness, composition and structure of the coating surface were investigated with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques and energy dispersive electron probe (EDX). 【Results】 The results indicated that the ceramic coatings obtained by new MAO technology were rich in calcium and phosphorus elements, in which the Ca/P and Ca/Ti atom ratio were 1.73 and 0.67. The coatings, which had gradient structure of porously outer layer and densely inner layer, were mainly composed of rutile and anatase, and the elements of calcium and phosphorus existed in the form of perovskite, calcium phosphate and amorphous phosphates. The bonding power between the ceramic coating and substrate was high (64.5 ± 2.2)MPa. 【Conclusion】 We can get the rough and bioactive compound oxide film with rich calcium and phosphorus, multilevel porous structure, higher surface energy, connect strongly with the titanium substrate through micro-arc oxidation treatment.

Key words: titanium; microarc oxidation; oxidation film; oral implant

[J SUN Yat-sen Univ(Med Sci), 2008, 29(4): 423-426]

收稿日期: 2008-02-29

基金项目: 广东省科技发展基金项目(2005B10101047); 广东省科技发展基金项目(2006B12501001)

作者简介: 田智慧(1978-), 女, 湖南保靖人, 硕士, E-mail: tianzhahui1978@163.com; 冉炜, 通讯作者, 医学硕士, 主任医师、教授, E-mail: ranweigd@gmail.com

纯钛及钛合金因具有良好的生物相容性和机械加工性能而成为目前临床应用最广泛的口腔种植材料,但是纯钛及钛合金等金属材料生物活性差,缺乏骨诱导作用,与周围组织无强有力的化学性结合以及愈合时间长,一直是种植领域一直未能解决的难题之一。同时在生理环境中及负载条件下钛耐磨性较差,金属腐蚀性比较严重,很容易向机体释放金属离子,这些缺点都严重的影响了钛种植体的临床成功率并制约了种植技术的进一步广泛开展^[1-2]。因此如何通过表面改性的方法,改善钛及其钛合金性能,提高其生物活性,增强种植体的骨结合强度,缩短愈合时间,早期甚至即刻种植并承载咬合力是口腔临床上的迫切需求。在众多表面改性方法中,微弧氧化(Micro-arc Oxidation, MAO)是一种直接在有色金属表面原位生长陶瓷层的新技术^[3]。将 Al、Mg、Ti 等金属样品放入电解质溶液中,通电后,金属表面立即生成很薄的一层金属氧化物绝缘膜。在微弧氧化过程中溶液中电解质离子不仅起导电作用,还要参与微弧放电区的物理化学反应,进入氧化膜层中。因此可以利用这一现象可以将钙(Ca)、磷(P)元素引入到钛氧化膜中。其氧化产物是一种多孔状,与基质结合牢固、具有陶瓷特性的氧化膜。其物理、化学特性与微弧氧化处理时电参量的选择、电解液的配方以及样品自身的特性有关,但与材料基质本身相比,其耐磨、耐蚀、电绝缘等性能得到明显改善^[4-6]。本试验利用微弧氧化技术构建了粗化、活化钛基体复合种植体表面,观察微弧氧化处理纯钛表面各种化学物理性质特点。

1 材料与方 法

1.1 样品的预处理

将高 10 mm,直径 4 mm 的纯钛圆柱体样品用金相砂纸从 200 ~ 1 000 号打磨抛光,同时加切削润滑油,至样品表面呈镜面,肉眼看不到车痕为止。抛光后的样品在除油碱中处理 5 min(60 ~ 80 ℃),去离子水清洗后,再将样品在 HF 和 HNO₃ 混合酸(二者体积比 1:3,并用去离子水稀释 4 倍)中浸泡 10 ~ 15 s,取出后去离子水清洗,室温下干燥随时准备做微弧氧化。

1.2 试验装置与设备

试件微弧氧化处理:以钛试件为阳极,不锈钢

电解槽为阴极,分别在电解液中采用脉冲-直流电源对钛试件进行微弧氧化处理,并控制电解液温度保持在 35 ℃ ~ 45 ℃,电压设定为 450 V,频率 150 Hz,处理时间 5 min。本实验中使用的电解液主要由乙酸钙和甘油磷酸钙组成。加入少量 NaOH 以增加溶液的电导率,并且有利于获得较厚的氧化膜;加入少量磷酸钠提高氧化膜质量,减少氧化膜微裂纹,同时引入一定量的磷酸根基团;加入少量乙二胺四乙酸二钠作为添加剂。

1.3 材料的显微结构及性能分析测试及所用仪器

采用 HITACHI H-800 型透射/扫描电子显微镜(日本日立公司)对样品的结构形貌进行分析测试;采用 D/max-III A 型 X 射线衍射仪(日本)对样品粉末进行测定,以分析确定材料的晶相结构;采用 VG ESCALBMK-2 型 X-射线光电子能谱仪测定样品表面组成及表面元素价态。

2 结 果

2.1 电镜观察

最终生成的微弧氧化膜表面粗糙不平,类似大小不同的火山喷发后残留形貌。每个大颗粒中间残留一个几微米大小的放电气孔,类似火山口。颗粒熔化后连在一起,在大颗粒表面能观察到膜熔化过的痕迹。膜表面还有许多直径小于 1 μm 的气孔。不同直径气孔的存在与试验过程中样品表面出现的大小不同的游动火花相对应。由图 1 还可以看出,氧化膜与基体结合紧密,二者之间没有明显界面。氧化膜表层和内部致密程度有所区别,表层氧化膜明显可见许多胞状孔穴缺陷,疏松多孔,在靠近钛基体的厚约 10 μm 的氧化膜部分孔隙减少,较表层致密,并嵌入基底内部,与基底结合呈犬牙交错状(图 2)。

2.2 能谱结果

采用能谱仪对样品表面元素组成进行分析,发现微弧氧化处理后的钛种植体表面含有丰富的钙磷元素,其中 Ca/P 和 Ca/Ti 比例分别是 1.73 和 0.76(图 3)。

为了进一步研究氧化膜中各种元素的分布情况,沿氧化膜纵深方向,进行了线扫描,发现 Ti、Ca、P 和 O 等元素的分布有较大的差别且具有一定的规律性。图 4 是生成的氧化膜沿纵深方向元素线扫描图。

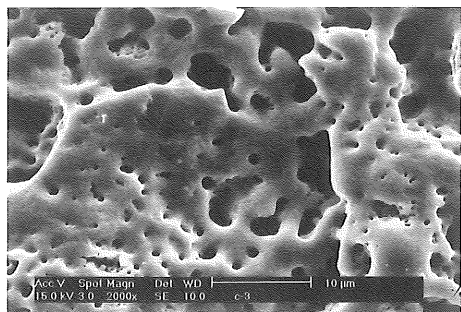


图 1 微弧氧化膜的表面形貌

Fig.1 The surface of micro-arc oxide film (× 2 000)

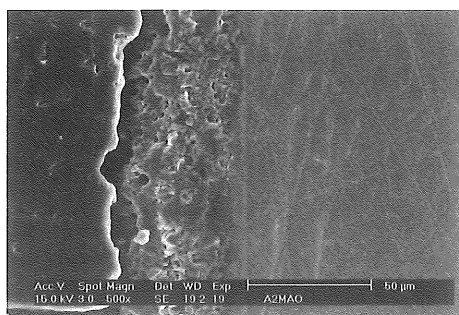


图 2 微弧氧化膜侧面扫描

Fig.2 Side scan of micro-arc oxide film (× 2 000)

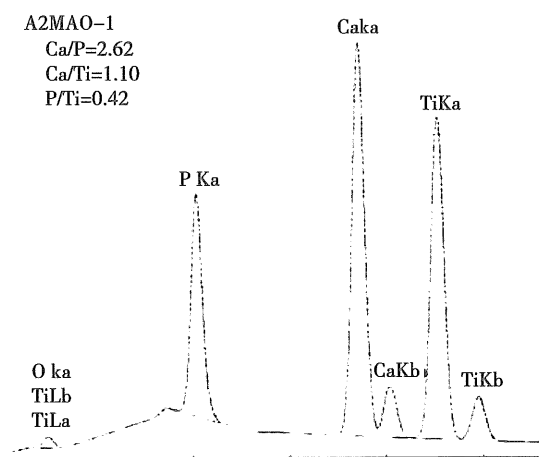


图 3 微弧氧化样品表面能谱

Fig.3 The surface spectroscopy of micro-oxidation samples

2.3 氧化膜组成的 X 射线衍射分析

使用 X 射线衍射(XRD)技术,对氧化膜的组成进行了表征。图 5 为氧化膜 XRD 谱图,显示氧化膜中有无定形相生成,氧化膜中结晶相主要为金红石型二氧化钛,锐钛矿和纯钛峰形已经很弱。

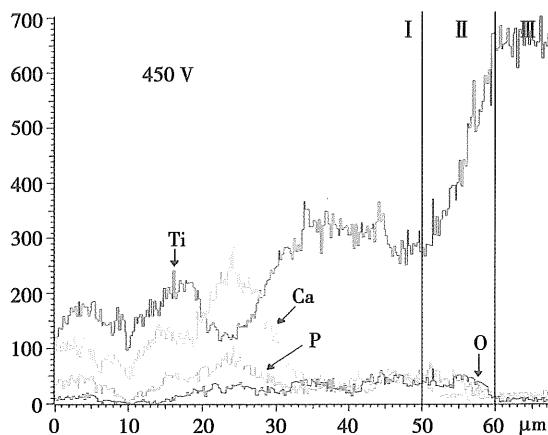


图 4 氧化膜沿纵深方向元素线扫描图

Fig.4 The line scanning element map of oxide film along depth direction

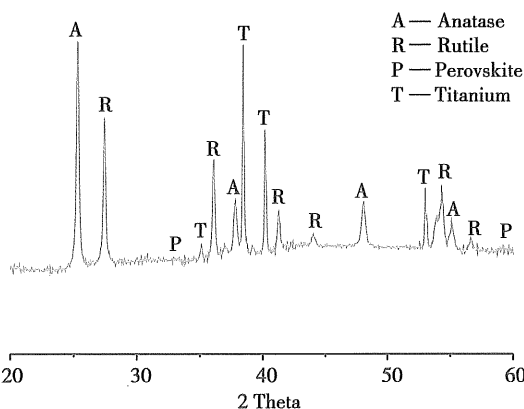


图 5 微弧氧化样品表面 X 射线衍射图谱

Fig.5 X-ray diffraction patterns of the micro-oxidation sample's surface

3 讨论

在口腔种植领域,种植体与骨结合的问题一直是困扰种植材料研究者们的一个热点课题,目前研究者们采用了多种钛表面处理技术来解决骨结合问题,主要有以下 3 种方法:①通过改变种植体表面形貌达到形态镶嵌的物理性结合提高种植体和骨结合力。②通过表面粗化技术增大种植体和骨的接触面积和有利于成骨细胞功能性表达。③利用表面活化处理技术使种植体表面层具有诱导 HA 沉积的活性层,提高骨愈合能力^[7]。

表面活化的理念在于利用化学处理的方法,在钛金属表面制备活性二氧化钛(TiO₂)层,使之

具有诱导钙磷盐沉积的活性。微弧氧化通过局部电弧放电,在适当的条件下可以击穿原有的二氧化钛致密钝化膜,产生多孔结构的薄膜,可以改善钛合金与骨的结合性。在富含 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 离子的电解液里,对医用钛金属及钛合金进行微弧氧化处理,通过表面微弧放电反应可以和钙、磷的高温扩散渗入,不但可以获得多孔的二氧化钛膜,也可以获得富含钙、磷元素的生物改性的二氧化钛复合膜^[6]。

有很多学者作实验对此作了相关研究,结果表明与纯钛材料相比, Ti 表面经微弧氧化处理后,使其表面特征发生改变,表面能增加^[8];而且对细胞生长无毒性作用,具有较好的细胞相容性^[9];微弧氧化工艺处理后的高粗糙表面可以显著提高成骨细胞的附着率和增殖率,低粗糙度表面则有利于成纤维细胞的附着和增殖^[10];同时在体外模拟体液实验中表现出来较强的钙磷盐诱导沉积的能力;体内皮下埋植实验结果也显示经 MAO 处理后的纯钛材料的生物相容性与未处理时基本相同,并且具有体内诱导钙磷盐在其表面沉积的能力;4 周时,沉积已经初步形成,之后经过不断改建和钙化,在 8 周时则形成稳定的类似骨组织成分的沉积层^[11]。

本实验利用微弧氧化工艺对纯钛金属表面进行活化,构建获得粗糙多孔的富含 Ca、P 表面复合二氧化钛膜表面,并且氧化膜与基体结合紧密,二者之间没有明显界面。氧化膜表层和内部致密程度有所区别,表层氧化膜明显可见许多胞状孔穴凹陷,疏松多孔,而且这些孔洞都在微米级,在靠近钛基体的厚约 10 μm 的氧化膜部分孔洞减少,较表层致密,并嵌入基底内部,与基底结合呈犬牙交错状,为膜层提供了牢固的结合力。这种表层疏松多孔,内部致密的梯度结构的氧化膜有利于改善种植体和骨组织弹性模量的差异,同时粗糙多孔的表面不但扩大了种植体与骨组织的接触面积,而且有利于骨组织长入和改善植入体与骨的结合。

微弧氧化处理后的种植体表面能谱结果显示钙、磷含量都很高, $\text{Ca}/\text{Ti}=1.10$, $\text{P}/\text{Ti}=0.42$ $\text{Ca}/\text{P}=2.62$ 。同时沿氧化膜纵深方向元素线扫描图,也就是反映了 Ti、Ca、P、O 等元素在氧化膜内部不同深度的分布情况。根据图 3 中扫描线的变化趋势可以将样品沿纵深方向分为 3 部分,即如图中所示: I 为微弧氧化膜表层; II 为氧化膜-钛基体过渡层; III 为钛基体。显然,利用微弧氧化技术在钛金

属表面所获得的氧化膜层呈明显的梯度结构,这和图 2 中的样品横截面形貌观察结果相一致。

在样品组成的 XRD 分析结果中可以看到样品谱图弥散峰增多(图 5),说明氧化膜中有无定形相生成,氧化膜中结晶相主要为金红石型二氧化钛,锐钛矿和纯钛峰形已经很弱。

本研究利用微弧氧化技术处理纯钛种植体后可以得到富含钙磷元素,表面疏松多孔,并逐渐向与基体结合牢固的致密氧化层过渡,具有一定梯度的复合二氧化钛膜表面形态结构层,该层的形成则为种植体与骨组织间良好愈合创造了前提和基础,在口腔临床种植领域里有着充满希望的前景。

参考文献:

- [1] Han Y, Hong SH, Xu KW. Structure and in vitro bioactivity of titania-based films by microarc oxidation [J]. Surf Coat Technol, 2003, 168(22): 249-258.
- [2] 程永喜,龙文,张俭. HA 和 Ti 等离子喷涂种植体修复 5 年后的临床效果 [J]. 中山医科大学学报, 2002, 23(5S): 135-136.
- [3] 薛文斌,王超,邓志威,等. TC4 钛合金表面交流微弧氧化膜的研究 [J]. 无机材料学报, 2002, 72(1): 326-331.
- [4] Zhu XL, Kim KH, Jeong YS. Anodic oxide film containing Ca and P of titanium biomaterial [J]. Biomaterials, 2001, (22): 2199-2206.
- [5] Young-Taeg S, Carina J, Eung sun B, et al. The bone response of oxidized bioactive and non-bioactive titanium implants [J]. Biomaterials, 2005, (26): 6720-6730.
- [6] 成炜,马楚楚. 纯钛种植体表面不同化学组成微弧氧化膜的结构与成分分析 [J]. 中国美容医学, 2007, 1(15): 107-110.
- [7] 涂文,袁强华. 不同表面种植体对骨整合的影响 [J]. 实用临床医学, 2005, 6(4): 138-139.
- [8] 马威,刘宝林. 纯钛表面微弧氧化处理后的细胞毒性研究 [J]. 中国新医药, 2003, 2(12): 12-14.
- [9] 马威,刘宝林. 微弧氧化处理后的纯钛材料不同形貌特点对细胞在其表面附着和增值的影响 [J]. 中国临床康复, 2004, 5(15): 2618-2620.
- [10] Hong SH, Han Y, Xu KW. Structure and in vitro bioactivity of titania-based films by micro-arc oxidation [J]. Surf Coat Technol, 2003, 168: 149-258.
- [11] 马威,刘宝林. 微弧氧化处理后纯钛植入体的皮下埋植实验及表面元素成分研究 [J]. 口腔医学研究, 2004, 20(4): 376-378.

(编辑 刘清海)