

微弧氧化时间对纯钛表面膜层微观结构的影响**

王磊¹, 闫凤英², 陈建治³

¹ 青岛大学医院口腔科, 山东省青岛市 266071; ² 青岛科技大学材料科学与工程学院, 山东省青岛市 266042; ³ 浙江中医药大学口腔医学院, 浙江省杭州市 310053

王磊★, 男, 1975年生, 山东省青岛市人, 汉族, 2007年青岛大学毕业, 硕士, 主治医师, 主要从事医用生物材料的研究。
laymanmail@163.com

中图分类号: R318
文献标识码: A
文章编号: 2095-4344
(2012)51-09546-05

收稿日期: 2012-03-19
修回日期: 2012-05-19
(20120222011/GW-W)

文章亮点: 观察微弧氧化时间对种植体表面膜层微观结构的影响, 发现时间参数是控制氧化膜层微观结构的重要变量, 通过掌握时间因素的影响趋势, 可以更容易获得理想的微弧氧化膜层。

关键词: 钛; 微弧氧化; 时间; 氧化膜; 粗糙; 微观结构; 生物材料

摘要

背景: 微弧氧化技术中电解液、实验电参数和时间等因素对种植体表面膜层整体性能影响相对较大。

目的: 观察微弧氧化时间对种植体表面膜层微观结构的影响。

方法: 应用微弧氧化技术在含钙磷化合物的电解液中制备纯钛表面氧化膜层, 通过改变微弧氧化时间(5, 10, 15 min)观察纯钛表面微弧氧化膜微观结构的变化。

结果与结论: 微弧氧化处理后, 纯钛表面生成微孔结构的氧化膜, 随着处理时间的延长, 膜层表面微孔直径增大, 数量减少, 膜层厚度增加; 元素组成中, 膜层中钙磷含量随处理时间的延长而增加, 且钙磷原子比例也加大。粗糙度实验表明微弧氧化处理时间越长, 轮廓算术平均偏差值 R_a 越大, 表面越粗糙。表明时间参数是控制氧化膜层微观结构的重要变量, 通过掌握时间因素的影响趋势, 可以更容易获得理想的微弧氧化膜层。

Structure and composition of titanium oxidation coating with different micro-arc oxidation time

Wang Lei¹, Yan Feng-ying², Chen Jian-zhi³

Abstract

BACKGROUND: Electrolyte, electronic parameters and time are three main factors in a micro-arc oxidation experiment, influencing the overall implant properties.

OBJECTIVE: To observe the effect of micro-arc oxidation time on the morphology, structure and composition of implant coating.

METHODS: The oxidation coating was prepared on titanium surface by using micro-arc oxidation technique in aqueous electrolyte solution containing calcium acetate monohydrate and sodium phosphate monobasic dihydrate. By changing the micro-arc oxidation time, microstructure changes were detected on the surface of titanium.

RESULTS AND CONCLUSION: The coatings were rough and porous. The longer oxidation time, the thicker coating, the larger diameter of porous, but the fewer porous numbers. As the treatment time increased, the surface roughness of micro-arc oxidation specimens increased, meanwhile the content and proportion of elements Ca and P was increased in the coatings. Therefore, the treatment time is an important factor in micro-arc oxidation technology, especially for the microstructure on the coating surface. By controlling oxidation time in a certain value, the ideal oxidation coatings can be acquired easily in the future, with good biological properties.

Wang L, Yan FY, Chen JZ. Structure and composition of titanium oxidation coating with different micro-arc oxidation time. Zhongguo Zuzhi Gongcheng Yanjiu. 2012;16(51): 9546-9550.

0 引言

在牙种植体和人工骨关节研究领域, 微弧氧化技术因其在纯钛表面生成膜层表面形貌、晶相结构、结合强度及腐蚀性能等方面都表现出优异的性能^[1-2], 成为极具前景并有望应用于临床的表面改性方法之一。与此相对应, 微弧氧化是一个热化学、电化学和等离子体化学共同作用的过程, 其中可变参数众多, 任一参数的改变都可能对膜层整体性能造成影响, 加之微弧氧化技术在种植体改性方面研究时间尚短, 目前仍有许多问题亟待解决^[3]。电解液、实验电参数和时间等因素对膜层整体性能的影响相对较大^[4-5], 其中时间因素通常与膜层厚度、孔隙数量、直径直接相关, 与膜层中元素含量、比例及形成的化合物种类、晶相也有密切关系, 因此本实验试图从微弧氧化时间入手, 观察其对膜层表面结构的影响。

1 材料和方法

设计: 样本观察实验。

时间及地点: 于2008年10月至2011年10月进行实验, 微弧氧化实验在青岛科技大学材料科学与工程学院材料物理教研室完成; 扫描电镜、能谱检测在青岛科技大学材料科学与工程学院扫描电镜室完成; 粗糙度实验在中国南车青岛四方股份有限公司计量理化测试中心完成。

材料:

实验试剂与仪器:

试剂及仪器	来源
磷酸二氢钠, 分析纯, 相对分子质量 156.01	连云港市化学试剂厂
乙酸钙, 分析纯, 相对分子质量 176.18	天津市耀华化工厂
扫描电子显微镜	JSM-6700F 型, 日本理电机株式会社
X 射线能谱仪	INCA 型, 英国牛津仪器公司
表面粗糙度轮廓仪	TALYSURF-4 型, 英国泰勒公司

实验试件: TA2纯钛(GB/T3620.1-1994), 购自宝鸡有色金属加工厂。成分为: O占0.25%, C占0.10%, N占0.05%, H占0.015%, Fe占

0.30%, Si占0.1%, 余量为Ti。

实验方法:

弧氧化处理电解液的制备: 以乙酸钙和磷酸二氢钠配制微弧氧化处理电解液, 质量比为2.43, 每升电解液含磷酸二氢钠9.4 g, 乙酸钙22.88 g。

试件制作与实验分组: 将TA2钛板加工成 ϕ 24 mm圆盘状, 厚度1mm, 共15枚试样。150-1 000号碳化硅水磨砂纸逐级打磨。在超声波条件下依次用丙酮、乙醇和去离子水清洗5 min, 室温干燥。将15枚试样分为A, B, C 3组, 每组5枚, 分别进行微弧氧化处理, 处理时间分别为5, 10, 15 min。其余实验电参数相同: 电压300 V(起弧电压)至450 V。电流密度1 000 A/m², 频率400 Hz, 占空系数75%, 实验采用恒流法。

主要观察指标: 微弧氧化后试样各组分别取2枚试样应用扫描电镜观察其表面形貌、截面厚度, 能谱检测元素成分; 每组其余3枚用表面粗糙度轮廓仪检测表面粗糙度, 取样长度3.2 mm, 记录轮廓算术平均偏差Ra值, 采用表面粗糙度评价标准(JJF1099-2003)进行评定。

统计学分析: 实验结果采用SPSS 11.5统计软件进行数据分析, 对表面粗糙度进行方差分析。取 $\alpha=0.05$ 为显著性水平, 结果以 $\bar{x}\pm s$ 和F值表示。

2 结果

2.1 纯钛试件微弧氧化膜层表面形貌特点 经微弧氧化处理后, 3组试件表面均平整, 呈浅灰色, 扫描电镜下可见试样表面有大小不一、数量不等的孔隙。在单位视野中, 5 min组试样孔隙较多但直径较小; 15 min组试样孔隙较少但直径较大; 10 min组试样孔隙数目与直径均居中。可见随着氧化时间的延长, 膜层中孔隙逐渐加大但数量减少的趋势明显, 见图1。

截面可见, 伴随氧化时间的延长, 膜层厚度逐渐增加, 见图2。

2.2 纯钛试件微弧氧化膜层元素成分分析结果 能谱分析显示试样表面含Ti、O、Ca、P 4种元素, 见图3、表1, 随着氧化时间增加, 膜层中钙磷含量越多, 钙磷原子比例也逐渐加大,

¹Department of Stomatology, Qingdao University Hospital, Qingdao 266071, Shandong Province, China; ²School of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, Shandong Province, China; ³School of Stomatology, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 310053, Zhejiang Province, China

Wang Lei★, Master, Attending physician, Department of Stomatology, Qingdao University Hospital, Qingdao 266071, Shandong Province, China laymanmail@163.com

Supported by: the Natural Science Foundation for the Youth of Shandong Province, No. ZR2010HQ025*

Received: 2012-03-19
Accepted: 2012-05-19

分别约为1.19、1.43、1.58。

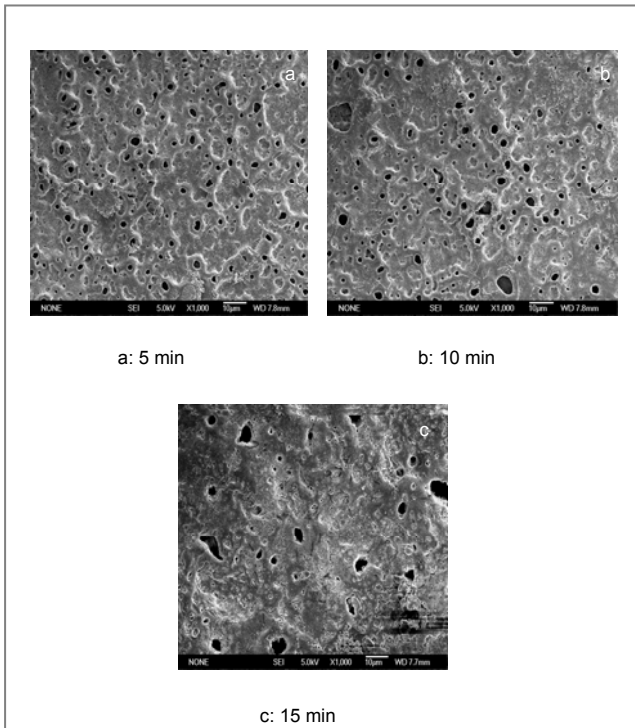


Figure 1 Surface morphologies of micro-arc oxidation coatings treated for different oxidation time (Scanning electron microscopy, ×1 000)

图1 不同氧化时间的微弧氧化膜表面扫描电镜图片(×1 000)

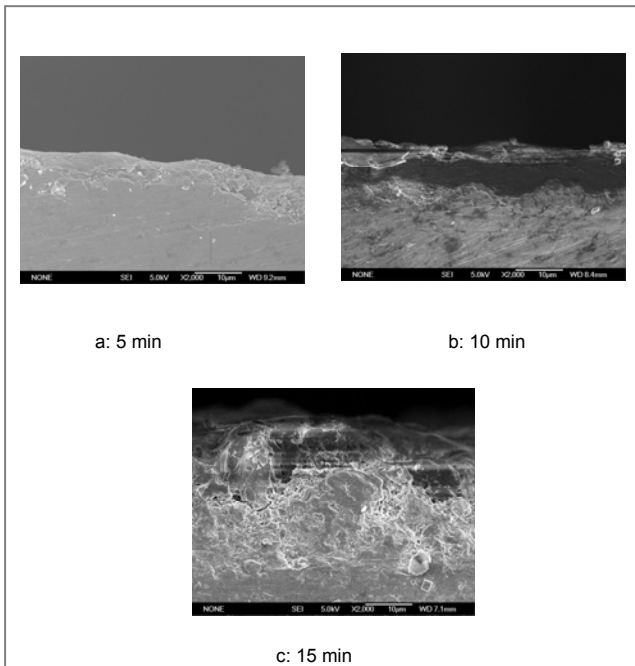


Figure 2 Cross-sectional views of micro-arc oxidation coatings treated for different oxidation time (Scanning electron microscopy) (×2 000)

图2 不同氧化时间的微弧氧化膜截面扫描电镜图片(×2 000)

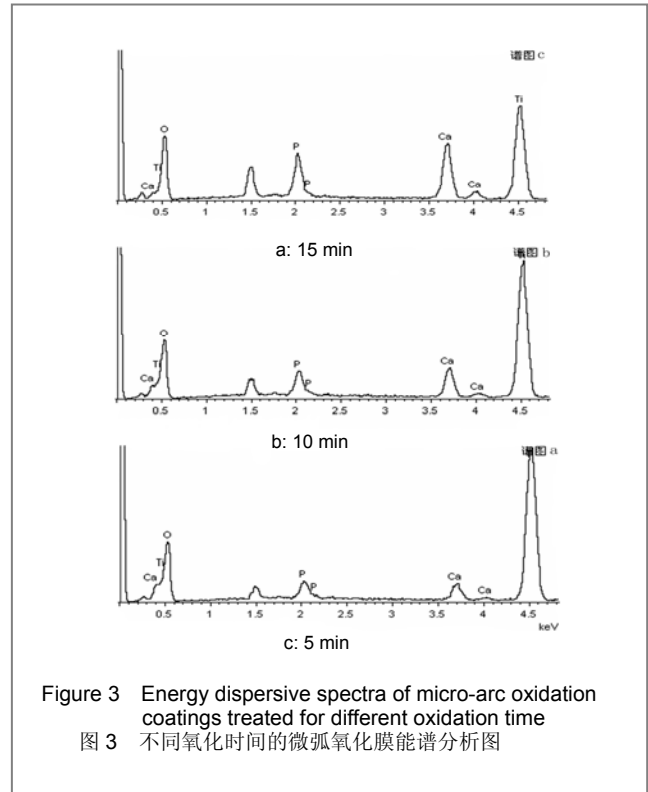


Figure 3 Energy dispersive spectra of micro-arc oxidation coatings treated for different oxidation time

图3 不同氧化时间的微弧氧化膜能谱分析图

表1 不同氧化时间的微弧氧化膜元素含量
Table 1 Element composition of micro-arc oxidation (MAO) coatings treated for different oxidation time (%)

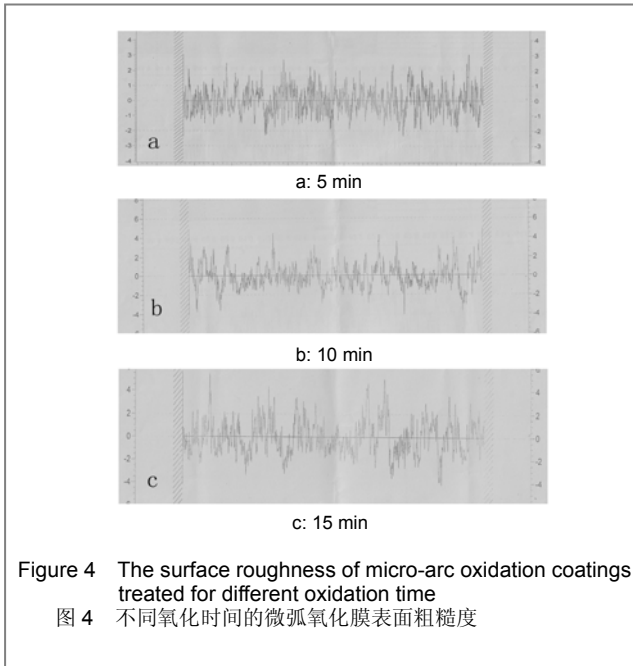
MAO time	O	P	Ca	Ti
5 min	71.72	1.51	1.80	24.97
10 min	71.77	2.38	3.38	22.48
15 min	73.42	4.17	6.62	15.79

2.3 纯钛试件微弧氧化膜层表面粗糙度分析结果
表面粗糙度测量表明, 纯钛微弧氧化后试样的Ra值, 5 min组为(0.7060±0.0872) μm; 10 min组为(1.104 5 ±0.073 7) μm和15 min组为(1.313 5±0.105 5) μm, 方差分析显示 $F=35.75 > F_{0.05(2,6)}=5.14$, 两两之间差异有高度显著性意义($P < 0.05$)。显示随着氧化时间的延长, 膜层粗糙度明显增加, 表2, 见图4。

表2 不同氧化时间微弧氧化膜的粗糙度
Table 2 The surface roughness of micro-arc oxidation coatings treated for different oxidation time (μm)

Specimen	5 min	10 min	15 min
1	0.695 1	1.020 7	1.202 8
2	0.798 1	1.150 3	1.324 8
3	0.624 8	1.142 5	1.412 9
$\bar{x} \pm s$	0.706 0±0.087 2	1.104 5±0.073 7	1.313 5±0.105 5

There was a significant difference in the surface roughness of specimens treated for different time ($P < 0.05$)



3 讨论

微弧氧化技术属电化学反应, 通常氧化膜成分除与钛基体有关外, 主要相关因素为电解液的成分、比例和浓度^[6-8]。但本实验在电解液成分、配比、浓度都保持不变的前提下, 仅改变微弧氧化时间, 膜层中元素含量和比例就发生了改变, 提示氧化时间也是改变膜层化合物成分的重要因素。实验中氧化时间越长, 钙磷比例越高, 在氧化 15 min 时接近人体骨组织羟基磷灰石 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)1.67 的比例, 为晶相羟基磷灰石的形成提供了必要的条件。同时, 在一定范围内随着氧化时间的延长, 膜层表面孔隙明显变大, 数量减少, 膜层更厚, 这是因为在击穿先前生成的微弧氧化膜层时需要更大电流。时间延长, 膜层增厚变的越难击穿, 需要更多的能量, 因此孔隙数量减少, 但孔径加大。因此为获得不同孔隙密度、孔径和厚度膜层的结构, 可通过调节氧化时间而较容易地控制。

种植体设计的主要目的就是要加快与骨组织的早期愈合速度, 增强与骨的结合强度。研究表明, 种植成功与否除与人工种植体材料, 表面化合物种类、结构有关外, 也与种植体几何形态和粗糙度密切相关。种植体的表面形态不仅可以决定组织细胞的附着增殖和分化, 而且在很大程度上决定种植体与骨界面的愈合速率, 这无疑对种植体功能的发挥起着重要的作用^[9]。研究表明, 种植体表面粗糙度的增加可增加种植体表面积和潜在的骨生长进入种植体表面的机械锁结力, 而粗糙面形态

也对组织起引导作用, 如引导骨在种植体特定区域形成, 同时粗化的表面也影响蛋白附着, 尤其是纤维连接蛋白, 是成骨细胞识别的连接分子, 因此成骨细胞对粗糙表面有更好的附着水平^[10]。研究还证实粗糙种植体表面细胞碱性磷酸酶活性更高, 这些因素都将促使更有效的骨整合^[11]。虽然目前不规则的微米级粗糙度有利于骨整合已被认可, 但粗糙度大小与细胞吸附的对应关系似乎无法得出简单的结论, 因为在生理系统或体外模拟生理系统必然存在多种影响细胞行为的因素, 表面粗糙度只是其中之一。正因如此, 了解改变粗糙度的实用且易于控制技术方法更显重要, 待合理粗糙度的尺度范围在理论上被确定后, 通过改变微弧氧化时间可以容易地获得需要的粗糙度。

目前, 有关种植体改性的研究热点已经开始向生物材料改性过渡, 但无机材料改性的种植体不但在临床应用上占据主流地位, 而且作为过渡到生物改性的关键环节, 依然起到至关重要的作用。在这个过程中, 膜层表面孔隙数目、大小以及粗糙度可能起到更重要的作用。通过本实验可以明显看到, 微弧氧化过程中在其他参数保持不变的条件下, 仅通过调整氧化时间就可以在一定范围内比较容易地控制膜层的孔隙率和粗糙度。本实验还表明, 随着氧化时间的延长, 元素含量和比例也发生了明显变化, 提示膜层中化合物的种类和晶相结构也有相应变化。这些都提示在以上项目上, 或都可通过改变氧化时间来达到预期的要求。在扫描电镜照片上, 还可以发现即使完全相同的处理条件, 膜层中微孔的直径也有很大不同, 在数百纳米至数微米之间, 显然这是微弧氧化技术本身所具备的特征, 但这恰好符合生物改性和成骨细胞生长的理论要求。因为不同表面尺寸对蛋白质和细胞吸附、形态、化学、疏水性等影响不同。蛋白质大小是纳米级, 因此蛋白质也需纳米级的表面尺寸^[6,12], 而细胞大小通常是微米级, 过小的表面孔隙不利于成骨细胞的长入和骨组织的形成, 因此对细胞来讲需微米级的表面尺寸。综上, 微弧氧化技术可变参数较多, 其技术本身具有多方面的优势, 且经多近年来较深入的研究, 对常用各参数影响已经有了比较深入的了解, 为稳定、易控的应用微弧氧化技术提供了可靠的保证。

经过微弧氧化处理后, 纯钛表面形成了多孔的氧化膜层, 随着氧化时间的延长, 孔径增大, 数量减少, 厚度增加。电解液中的元素成分在膜层中含量增加, 钙磷比例加大。表面粗糙度增加。

致谢: 感谢青岛科技大学材料科学与工程学院材料物理教研室石玉龙教授。

4 参考文献

- [1] Wang L, Chen JZ. Zhongguo Kouqiang Zhongzhixue Zazhi. 2006;11 (1):48-50.
王磊, 陈建治. 钛表面微弧氧化膜的研究进展[J]. 中国口腔种植学杂志, 2006, 11 (1):48-50.
- [2] Sun GL, Chen JZ, Wang L, et al. Zhonghua Kouqiang Yixue Zazhi. 2007;42(8):501-504.
孙桂兰, 陈建治, 王磊, 等. 纯钛表面微弧氧化膜的耐腐蚀性研究[J]. 中华口腔医学杂志, 2007, 42(8):501-504.
- [3] Chen JZ, Zhang FQ. Guowai Yixue: Kouqiang Yixue Fence. 2006;33(1):48-50.
陈建治, 张富强. 钛表面氧化物膜的形成与活化[J]. 国外医学: 口腔医学分册, 2006, 33(1):48-50.
- [4] Chen JZ, Shi YL, Wang L, et al. Preparation and properties of hydroxyapatite containing titania coating by micro-arc oxidation. Mater Lett. 2006;60(20):2538-2543.
- [5] Ni JH, Shi YL, Yan FY, et al. Preparation of Hydroxyapatite-containing titania Coating on Titanium substrate By Micro-arc Oxidation. Mat Res Bull. 2008;43(1): 45-53.
- [6] Chen JZ, Huang HR, Wang L, et al. Kouqiang Hemian Xiufuxue Zazhi. 2011;12(3):139-142.
陈建治, 黄海蓉, 王磊, 等. 电解液Ca、P 浓度对纯钛表面微弧氧化膜结构和特性的影响[J]. 口腔颌面修复学杂志, 2011, 12(3): 139-142.
- [7] Chen JZ, Zhang FQ, Shi YL, et al. Shengwu Yixue Gongxhengxue Zazhi. 2008;25(1): 127-130.
陈建治, 张富强, 石玉龙, 等. 纯钛表面微弧氧化法制备含羟基磷灰石氧化膜的实验研究[J]. 生物医学工程学杂志, 2008, 25(1): 127-130.
- [8] Wang L, Chen JZ, Shi YL, et al. Kouqiang Hemian Xiufuxue Zazhi. 2006;7(2):125-127.
王磊, 陈建治, 石玉龙, 等. 纯钛表面微弧氧化膜的结构与成分分析[J]. 口腔颌面修复学杂志, 2006, 7(2):125-127.
- [9] Cao HD. Zhongguo Kouqiang Zhongzhixue Zazhi. 2004;9(4): 192-194.
曹红丹. 种植体表面粗化处理的生物学研究进展[J]. 中国口腔种植学杂志, 2004, 9(4):192-194.
- [10] Wang L, Chen JZ, Tang JG, et al. Zhongguo Zuzhi Gongcheng Yanjiu yu Linchuang Kangfu. 2009;13(42):8291-8294.
王磊, 陈建治, 唐建国, 等. 纯钛表面微弧氧化膜的粗糙度与接触角[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2009, 13(42):8291-8294.
- [11] Hu H. Guowai Yixue: Kouqiang Yixue Fence. 2004;31(3): 204-206.
胡航. 种植体表面粗糙度及其对种植体骨界面生物特性影响的研究进展[J]. 国外医学: 口腔医学分册, 2004, 31(3): 204-206.
- [12] Curtis A, Wilkinson C. Topographical control of cells. Biomaterials. 1997;8(24):1573-1583.

来自本文课题的更多信息--

基金资助: 山东省自然科学基金资助(青年基金项目(ZR2010HQ025)).

作者贡献: 王磊、陈建治进行实验设计, 实验实施为王磊、闫凤英, 实验评估为陈建治, 资料收集为王磊, 王磊成文, 闫凤英、陈建治审校, 王磊、闫凤英对文章负责。

利益冲突: 课题未涉及任何厂家及相关雇主或其他经济组织直接或间接的经济或利益的赞助。

文章概要:

文章要点: 研究时间因素在微弧氧化过程中对纯钛表面微观结构的影响, 观察主要集中在与时间因素关系可能更密切的表面形态、膜层厚度、元素成分和粗糙度等方面。

关键信息: 以往研究表明, 随着微弧氧化时间的延长, 贵金属(主要指铝、镁、钛)表面都会出现孔隙增大, 粗糙度增加的趋势, 但因参数众多导致结果中诸因素变化之间的关系研究不够深入。

研究的创新之处与不足: 试图发现时间因素在微弧氧化中所起作用的趋势, 为今后改性研究的重复性和稳定性做好理论和实验准备。但因实验数量仍偏少, 其量化性仍需更深入的研究。

作者声明: 文章为原创作品, 数据准确, 内容不涉及泄密, 无一稿两投, 无抄袭, 无内容剽窃, 无作者署名争议, 无与他人课题以及专利技术的争执, 内容真实, 文责自负。