

纯钛表面微弧氧化和水热处理的研究*

邓飞龙¹, 凌均荣¹, 何绮芬¹, 刘臣汉¹, 南开辉²

(1. 中山大学光华口腔医学院//口腔研究所, 广东 广州 510060;

2. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641)

摘要: 在电压 400 V 下对钛试样进行微弧氧化(MAO)处理, 之后再分组进行水热处理 0、4、8 和 12 h, 用扫描电镜观察试样表面形貌, 内置能谱仪分析表面元素组成, X 射线衍射仪分析表面的晶相, 手持式粗糙度仪检测表面粗糙度。结果发现 MAO 处理后, 试样表面出现蜂窝状的多孔结构, 孔呈火山口状; 其氧化膜组成主要是金红石型二氧化钛和锐钛矿型二氧化钛。水热处理的表面生成更多晶体, 其组成元素主要是 Ti、Ca、P 和 O; 水热处理 12 h 的膜层的钙磷比与骨的接近, X 射线衍射图谱也提示随水热处理时间的延长, HA 生成量增多。MAO 处理组前后粗糙度有统计学差异, 而不同水热处理时间组, 粗糙度没有统计学差异。

关键词: 微弧氧化; 水热法处理; 钛表面; 羟基磷灰石

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2008) 04-0051-05

为促进骨结合, 提高种植成功率需要进行必要的种植体表面处理。目前, 种植体表面处理方法已达几十种之多, 常见的有钛浆喷涂、羟基磷灰石(HA)涂层、喷砂酸蚀、阳极氧化、微弧氧化、激光轰击等^[1]。每种处理方法都有其优势, 所以结合两种以上处理方法, 取长补短, 成为当今人们的研究趋势。HA 的化学组成与骨相近, 可以化学键形式与骨结合, 增加骨结合能力^[2]。微弧氧化(MAO)技术是目前具有良好发展前景的钛表面改性方法, 又称“微等离子体氧化”或“阳极火花沉积”。它是采用高压电源、大电流, 在电解液中以微弧放电的形式, 在钛表面生成一层氧化物陶瓷膜层的一种表面处理方法^[3]。MAO 生成的陶瓷膜层的表面具有微孔结构, 通过调整电解液的配方和水热处理等可原位形成与钛基体结合紧密的、有活性的 HA 表层, 克服喷涂 HA 涂层容易脱落的缺点^[4]。本实验结合 MAO 和水热处理两种方法, 对纯钛试样先后进行 MAO 及不同时间的水热处理, 观察其对钛表面改性的影响, 探讨两者如何结合以获得更佳的效果, 从而为钛种植体表面改性的进一步研究提供实验依据。

1 实验部分

1.1 材料

TA2 纯钛: 深圳寰宇钛业制品有限公司; 金相砂纸: 江南磨具有限公司; 乙酸钙、磷酸二氢钙、EDTA-二钠、丙酮(分析纯)、乙醇(分析纯)、

氨水(分析纯)、甘油: 广州化学试剂厂。

1.2 试样制备

将直径 5 mm 的 TA2 级商业纯钛棒, 切割成 2 mm 厚的盘状试样, 用 400 号、600 号、1 000 号、1 200 号砂纸逐级打磨, 逐次使用丙酮、无水乙醇、去离子水分别反复超声清洗 3 次(15 min/次), 然后干燥备用。

1.3 电解液配制

按一定的钙/磷原子比将乙酸钙、 NaH_2PO_4 溶于去离子水中, 添加适量 EDTA-二钠配制成电解液, 加入少量 NaOH 调整电解液的 pH 值为 10~11。

1.4 MAO 处理

以钛试样为阳极, 不锈钢片为阴极, 采用脉冲直流电源, 电压设定为 400 V, 频率为 200 Hz, 占空比的变化范围为 6%~15%, 处理时间为 12 min。

1.5 水热法处理

将 MAO 处理后的钛试样置于高压釜(河南豫华仪器有限公司)中, 让液体全部浸过试样, 用氨水维持 pH 值至 13~14, 然后在 180 °C 加热条件下分别保持 0、4、8、12 h, 并在高压釜内自然冷却 18 h。

1.6 检测方法

采用型号 LEO1530VP 场发射扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM)(德国里奥公司)

* 收稿日期: 2008-04-10

作者简介: 邓飞龙(1964年生), 男, 副教授; 通讯联系人: 凌均荣; E-mail: lingjunqi@163.com

定性观察试样表面形貌, 内置能谱仪分析表面元素组成, D8 ADVANCE Diffractometer X 射线衍射仪(德国布鲁克公司)分析表面的晶相, TR200 手持式粗糙度仪(北京时代之峰科技有限公司)检测试样的表面粗糙度。

1.7 统计学处理

使用 SPSS 13.0 软件进行统计学描述、作图以及进行方差分析, $P < 0.01$ 有显著性差异。

2 结果与讨论

2.1 MAO 后对纯钛表面形貌的影响

MAO 是钛及其合金在电解质溶液中, 在施加高电压下, 在钛表面原来的氧化膜的薄弱处, 经过微弧放电, 重新生成一层氧化层, 层层反应, 最后新生成均匀的一层多孔的氧化膜^[3]。本实验经 400 V MAO 处理前后钛表面形貌(见图 1), 发现经 MAO 处理后, 纯钛表面整体像蜂窝状, 小孔大小不均, 直径在 $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 之间。小孔中间凹陷, 周围凸起, 像火山口样。而对照组的纯钛试样表面只见不平整不规则的机械切削痕。经 MAO 处理生成的多孔结构氧化膜, 有利于成骨细胞在上面附着, 促进骨的形成, 可增强种植体与骨的机械锁结^[5]。

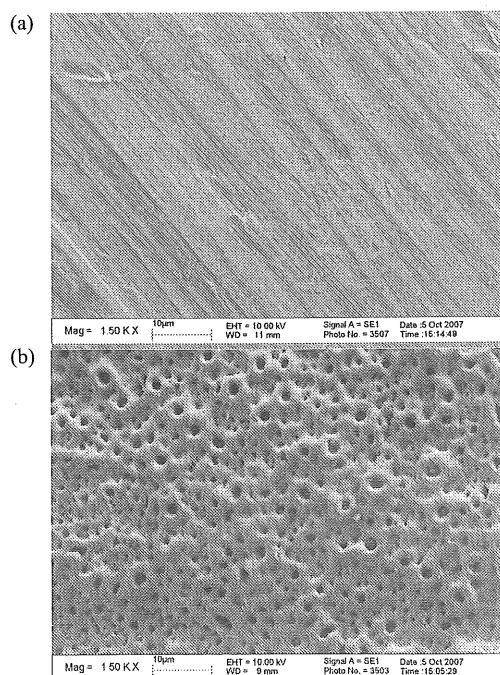


图 1 纯钛 MAO 前 (a) 和 MAO 后 (b) 表面 SEM 形貌 (1 500 ×)

Fig. 1 SEM images of Ti surface before (a) and after (b) MAO (1 500 ×)

X 射线衍射图谱分析可见(见图 2), MAO 处理组的金红石型 TiO_2 (rutile) 和锐钛矿型 TiO_2 (anatase) 的特征峰明显; 而对照组只能看到钛的特征峰。说明 MAO 后生成金红石型 TiO_2 (rutile) 和锐钛矿型 (anatase) TiO_2 。

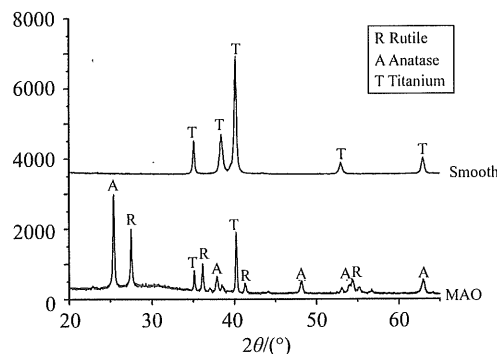


图 2 MAO 前后钛试样 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of Ti substrates before and after MAO

2.2 不同水热处理时间对 MAO 形貌的影响

经 MAO 后进行 180°C 水热处理不同时间的钛试样表面 SEM 形貌(见图 3), 经水热处理的试样表面比对照组, 生成更多的晶体。且随加热时间的延长, 有晶体增粗, 晶体层增厚的趋势。其中, 水热处理 8 h 和 12 h 生成的晶体量明显增多。图 3 可见, 水热处理 8 h 的晶体属于较光滑和较规则的长条柱状; 水热处理 12 h 的晶体属于较粗糙和较不规则的, 直径更大的短粗条柱状, 每个短粗条柱又是由多个小条柱编织排列成的。由此推断, 处理 12 h 生成的粗短条柱, 可能是在处理 8 h 生成的长条柱表面, 随加热时间延长在其表面继续结晶生成的。

经能谱分析, 晶体的组成元素分别是 Ti、Ca、P、O 四种元素。有研究表明^[6], 在 MAO 过程中, Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 从电解液中高温扩散并在熔融状态下结合到氧化膜上。氧化膜上的 Ca、P 浓度在氧化膜上由外向内逐渐降低, 并与电解质溶液中的 Ca、P 浓度成正比。本实验中, 随水热处理时间的延长, 氧化膜内 Ca、P 摩尔百分比发生变化(表 1), 加热处理 12 h 时, Ca 的摩尔百分比为 3.57%, P 元素为 2.14%, Ca/P 约为 1.67, 与骨组织的钙磷比例非常接近, 有利于成骨细胞附着和增殖, 具有良好的生物活性^[7]。

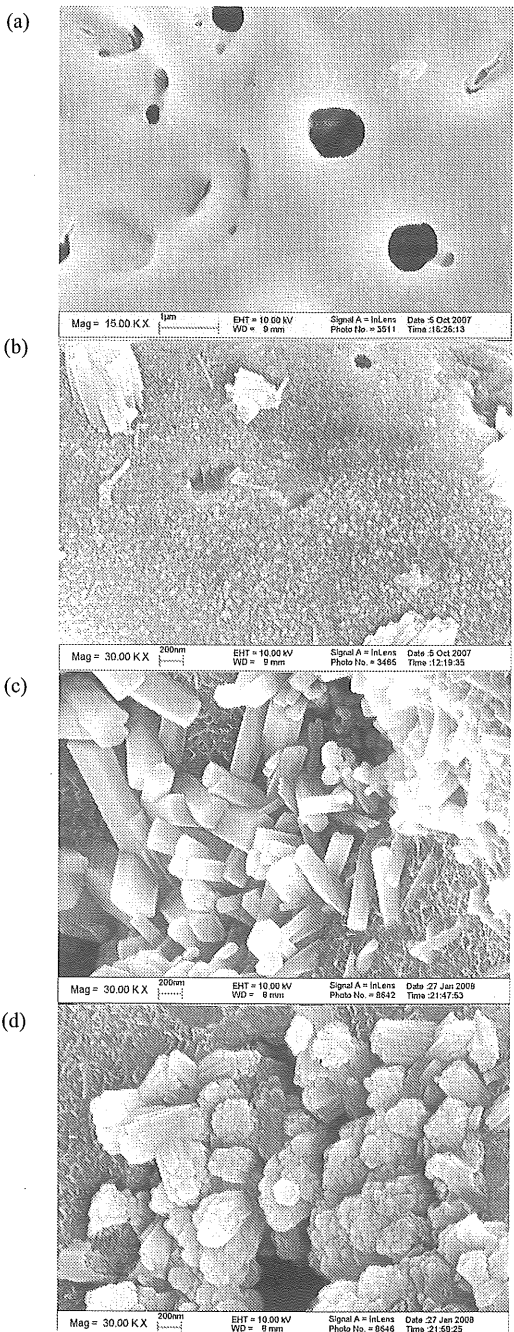


图3 水热处理 0 h (a)、4 h (b)、8 h (c) 和 12 h (d) 的钛表面形貌扫描电镜照片 (0 h 为 15 000 ×; 4 h、8 h 和 12 h 为 30 000 ×)

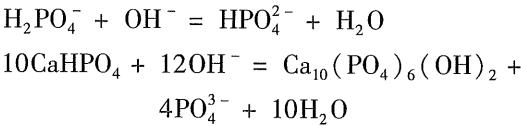
Fig. 3 SEM images of Ti surface after hydrothermal treatment for 0 h (a)、4 h (b)、8 h (c) and 12 h (d)

表 1 表面元素组成

Tab. 1 The elemental compositions of the surface

组别	元素摩尔百分比/%			
	Ti	O	Ca	P
HD0	27.74	62.02	4.89	5.35
HD4	24.33	64.49	8.22	2.95
HD8	24.31	65.07	7.82	2.81
HD12	29.17	65.12	3.57	2.14

从 XRD 谱线 (见图 4) 可见水热法处理 0 h 和 4 h 的样品, 未见 HA 的衍射峰; 水热法处理 8 h 和 12 h 的样品在 31.8°~33.0°附近出现了 HA 的 3 个衍射峰, 其中水热法处理 8 h 的衍射峰较为宽大, 12 h 的衍射峰较为尖锐、高耸, 衍射强度较强。说明要获得 HA, 必须有足够的水热处理时间。而水热法处理促进 HA 的产生, 可能是由于发生了如下的化学反应^[8]:



随着水热反应的发生, 水中 pH 不断降低, pH 值降低过多将会使反应无法维持。因此处理过程中要使用氨水调节 pH 值, 以促进 HA 的生成。在混合有 HA 的 MAO 表面, 由于 HA 的形成, 使得 Ca 和 P 高度集中到表面涂层上, 成骨细胞生长和扩散得更快, 增殖率比在单纯 MAO 处理后的陶瓷氧化膜表面更快, 细胞的 ALP 活性明显提高^[9-11]。由本实验可见结合 MAO 和适当时间的水热处理, 可以提高钛表面的生物活性。

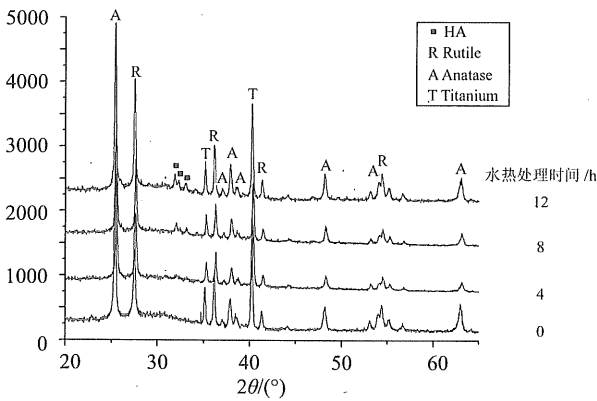


图 4 不同水热处理时间钛试样的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD patterns of Ti substrates after hydrothermal treatment for 0, 4, 8 and 12 h

2.3 表面粗糙度的比较

经 MAO 处理的纯钛表面粗糙度与光滑组的对比, 两者有统计学差异 ($P < 0.01$)。适当的粗糙表面能增大润湿性, 增加表面积, 增强种植体与骨组织的机械锁结, 影响成骨细胞的增殖和分化, 并且在粗糙表面上的 HA 不容易从表面剥脱分离^[4,12-13]。MAO 陶瓷氧化膜的微结构提高了表面粗糙度, 是其提高表面生物活性的其中一个原因。而不同水热处理时间的处理组间, 在表面粗糙度上没有统计学差异 (见图 5)。对此, 我们的理解是: MAO 处理后出现多孔的氧化膜结构, 由原来的相

对光滑变成凹凸不平的蜂窝形貌,使得表面粗糙度大幅提高。而不同水热处理时间组,主要是表面生成的 HA 晶体的量不同,相对于 MAO 后已造成的凹凸不平的形貌带来的基线水平的粗糙度而言,对总的表面粗糙度影响不是太大。

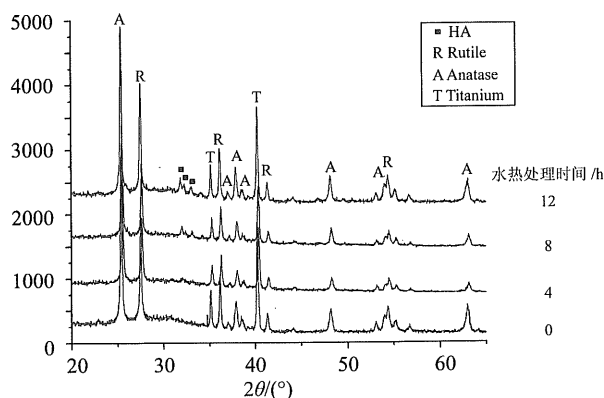


图5 对照组及处理组的 Ra 值
Fig. 5 The Ra values of the controlled and the treated groups

3 结 论

纯钛试样经 MAO (400 V) 处理, SEM 观察可见表面整体像蜂窝状,小孔大小不均,直径在 $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 之间。小孔中间凹陷,周围凸起,像火山口样;X 射线衍射图谱分析可见,MAO 处理生成的氧化膜主要由金红石型 TiO_2 和锐钛矿型 TiO_2 组成;MAO 前后粗糙度有统计学差异。接着在恒温 180°C 下分别进行 0、4、8 和 12 h 的水热处理,随水热处理时间的延长,表面生成更多晶体,主要组成元素为 Ti、O、Ca、P。其中,水热处理 12 h 的表面有更多的 HA 生成,其表面钙磷比 1.67,与骨的接近,具有良好的生物活性。通过实验得出:微弧氧化和足够的水热处理,能提高钛表面的生物活性。

参考文献:

- [1] 容明灯,周磊. 钛种植体表面处理方法的研究新进展[J]. 广东牙病防治, 2007, 15(10): 476-478.
RONG M D, ZHOU L. New progress about surface treatment method of titanium implant[J]. J Dental Prevention and Treatment, 2007, 15(10): 476-478.
- [2] LEE S H, KIM H W, LEE E J, et al. Hydroxyapatite- TiO_2 hybrid coating on Ti implants[J]. J Biomater Appl, 2006, 20(3): 195-208.
- [3] 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.

WANG L, CHEN J ZH, SHI Y L, et al. Structure and composition of ceramic coating on the surface of titanium by microarc oxidation[J]. Chinese J Prosthodontics, 2006, 7(2): 125-127.

- [4] LI L H, KONG Y M, KIM H W, et al. Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation[J]. Biomaterials, 2004, 25(9): 2867-2874.
- [5] 马威,时惠英,刘宝林,等. 成骨细胞在微弧氧化处理后纯钛表面的附着、增殖及 ALP 活性[J]. 实用口腔医学杂志, 2005, 21(1): 106-110.
MA W, SHI H Y, LIU B L, et al. Attachment, proliferation and ALP activity of osteoblasts on pure titanium surface treated by microarc oxidation[J]. J Practical Stomatology, 2005, 21(1): 106-110.
- [6] LI Y, LEE I S, CUI F Z, et al. The biocompatibility of nanostructured calcium phosphate coated on micro-arc oxidized titanium[J]. Biomaterials, 2008, 29(13): 2025-2032.
- [7] SUL Y T. The significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant[J]. Biomaterials, 2003, 24(22): 3893-3907.
- [8] HUANG L Y, XU K W, LU J. A study of the process and kinetics of electrochemical deposition and the hydrothermal synthesis of hydroxyapatite coatings[J]. J Materials Science, 2000, 11: 667-673.
- [9] LEE S H, KIM H W, LEE E J, et al. Hydroxyapatite- TiO_2 hybrid coating on Ti implants[J]. J Biomater Appl, 2006, 20(3): 195-208.
- [10] LI L H, KIM H W, LEE S H, et al. Biocompatibility of titanium implants modified by micro-arc oxidation and hydroxyapatite coating[J]. J Biomed Mater Res A, 2005, 73(1): 48-54.
- [11] 张静超,莫安春. 钛种植体表面微结构对成骨细胞影响的研究进展[J]. 国际口腔医学杂志, 2007, 34(3): 207-209.
ZHANG J C, MO A C. Effect of surface microstructure of titanium implant on osteoblasts viability[J]. International J Stomatology, 2007, 34(3): 207-209.
- [12] NAKASHIMA Y, HAYASHI K, INADOME T, et al. Hydroxyapatite-coating on titanium arc sprayed titanium implants[J]. J Biomed Mater Res, 1997, 35(3): 287-298.
- [13] WENNERBERG A. The importance of surface roughness for implant incorporation[J]. Int J Mach Tools Manuf, 1998, 38(3): 657-662.

(下转第 58 页)

Characterization of New SiO_2 -YAG: Ce^{3+} Phosphor Prepared by Sol-Gel Method for WLED Application

DING Wei-jia¹, ZHANG Mei², YU Rui-jin², WANG Jing², SU Qiang²

(1. College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A new phosphor SiO_2 -YAG: Ce^{3+} was prepared by sol-gel method. The X-ray diffraction (XRD) patterns disclosed that the phosphor was a pure $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phase. The scanning electron microscopy (SEM) images showed that the samples had an average size about 10 μm . The decay time was short as 10.29 ns and 58.89 ns. A white light-emitting diode was fabricated by combining SiO_2 -YAG: Ce^{3+} phosphor with a 462 nm-emitting InGaN chip. Its CIE chromaticity coordinates are (0.303, 0.319). All the characterization indicated that SiO_2 -YAG: Ce^{3+} prepared by sol-gel method is promising as a potential phosphor without epoxy resin in WLED application.

Key words: white LED; luminescence; sol-gel process; glass phosphors

(上接第 54 页)

Study of Micro-arc Oxidation and Hydrothermal Treatment on the Surface of Pure Titanium

DENG Fei-long¹, LING Jun-qi¹, HE Qi-fen¹, LIU Chen-han¹, NAN Kai-kui²

(1. Guanghua College of Stomatology//Institute of Stomatology,

Sun Yat-sen University, Guangzhou 510060, China;

2. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: After micro-arc oxidation (MAO), the titanium samples were undergone the hydrothermal treatment for 0, 4, 8 and 12 h, respectively. The compositions and images of coatings were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The surface roughness of each sample was also analyzed. The results showed that after micro-arc oxidation, the honeycomb-shaped vesicular structures and the shapes of crater holes were observed on the surfaces. The oxidation film was composed of the rutile and the anatase. After the hydrothermal treatment, the crystals appeared on the surfaces, in which the composition elements were mainly Ti, Ca, P and O. After hydrothermal treatment for 12 h, the Ca/P mol ratio of the film was in close to that of the bone. And the HA content of the coatings increased with increasing of the treatment time. Before and after MAO treatment, the roughness showed statistic difference, but among the groups with different hydrothermal treatment time, there was no statistic difference in roughness.

Key words: micro-arc oxidation; hydrothermal treatment; pure titanium surface; hydroxyapatite