

## 研究简报

# 正向电流密度对纯钛表面氧化物陶瓷膜形态的影响

张玉凤<sup>1</sup>, 于维先<sup>2,3</sup>, 张影杰<sup>4</sup>, 王海瑞<sup>3</sup>

- (1. 吉林大学 口腔医学院修复科, 长春 130021; 2. 吉林大学 口腔医学院牙发育及骨重塑与再生修复研究室, 长春 130021; 3. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150090; 4. 吉林大学 中日联医院手术室, 长春 130033)

**摘要:** 通过微弧氧化技术, 以 0.2 mol/L 磷酸二氢钠和 0.4 mol/L 醋酸钙为电解液体系, 设定不同的正向电流密度, 研究正向电流对在纯钛表面制备氧化物陶瓷膜形态的影响. 在纯钛表面制备了含有 TiO<sub>2</sub> 和羟基磷灰石成份的陶瓷膜, 结果表明, 当正向电流密度为 15 A/dm<sup>2</sup> 和 20 A/dm<sup>2</sup> 时, 陶瓷膜的形态较好.

**关键词:** 纯钛; 微弧氧化; 正向电流; 氧化物陶瓷膜

**中图分类号:** TB383 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2011)04-0764-03

## Effect of Anodic Current Density on Morphology of Oxide Ceramic Membrane on Pure Titanium

ZHANG Yu-feng<sup>1</sup>, YU Wei-xian<sup>2,3</sup>, ZHANG Ying-jie<sup>4</sup>, WANG Hai-rui<sup>3</sup>

- (1. Department of Prosthodontics, School of Stomatology, Jilin University, Changchun 130021, China; 2. Laboratory of Mechanism of Tooth Development and Bone Remodeling and Reperation, School of Stomatology, Jilin University, Changchun 130021, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 4. Department of Operation, China-Japan Union Hospital, Jilin University, Changchun 130033, China)

**Abstract:** The effect of anodic current density on morphology of oxide ceramic membrane prepared by means of microarc oxidation on pure titanium was studied with 0.2 mol/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and 0.4 mol/L (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ca as electrolytes. The results show that TiO<sub>2</sub> and hydroxyapatite ceramic membrane formed on the surface of pure titanium. The morphology of ceramic membrane is better when the anodic current densities are 15 A/dm<sup>2</sup> and 20 A/dm<sup>2</sup>.

**Key words:** pure titanium; microarc oxidation; anodic current; oxide ceramic membrane

钛金属资源丰富、价格低廉、密度小、与人体骨组织相似, 并具有良好的生物相容性及耐腐蚀性等优点, 在口腔种植领域应用广泛. 但钛金属属于惰性材料, 使其在临床应用中的成功率较低, 因此, 需要对其进行改性处理. 目前在钛及钛合金表面的改性研究中, 等离子喷涂技术制备的涂层较好, 但涂层材料与基体间存在明显的界面, 且结合强度较低, 涂层材料易脱落和溶解, 最终导致种植体失败.

采用微弧氧化技术(等离子体氧化技术)可直接在有色金属表面原位生长陶瓷膜<sup>[1-2]</sup>. 利用该技术制备的膜层与基体结合牢固, 结构致密, 韧性高, 且膜层表面呈微孔状, 有利于种植体与骨组织的结

收稿日期: 2010-10-25.

**作者简介:** 张玉凤(1961—), 女, 汉族, 副教授, 从事口腔修复材料的研究, E-mail: 568949871@qq.com. 通讯作者: 于维先(1963—), 女, 汉族, 博士, 教授, 从事生物医学材料改性、口腔微生态与龋病和牙周病相关性的研究, E-mail: yu-wei-xian@163.com; 张影杰(1958—), 女, 汉族, 副主任护师, 从事临床护理学的研究, E-mail: 778856216@qq.com.

**基金项目:** 吉林省科技发展计划项目(批准号: 200705341).

合,更适于牙科种植体的表面改性处理,但改性后的材料生物活性较差,需进一步处理才能形成含羟基磷灰石的陶瓷膜<sup>[3-5]</sup>。本文利用双相脉冲微弧氧化法,通过调节正向电流的大小,在纯钛表面制备出与基体结合强度较高,且具有良好生物活性的氧化物陶瓷膜。

## 1 实验

1.1 仪器和设备 微弧氧化设备采用 WHD-300 型双相脉冲电源(哈尔滨工业大学中俄科技合作及产业化中心);JSM-6460 型扫描电子显微镜和 X 射线能谱分析仪(日本电子株式会社);Dmax-III B 型 X 射线衍射仪(日本理学公司);CTG-10 数字式电涡流涂层测厚仪(德国 EPK 公司)。

1.2 样品制备 本文采用纯钛 TA2(宝鸡宝冶镍钛制造有限公司)制备样品,将其制成 16 mm × 15 mm × 1 mm 的试样备用。分别用 100<sup>#</sup>,240<sup>#</sup>,400<sup>#</sup>,800<sup>#</sup>,1200<sup>#</sup>砂纸打磨试样表面的毛刺和划痕,打磨后的试样浸入酸洗液中( $V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3) = 1:3$ ),溶解掉纯钛表面的自然氧化膜,用去离子水冲洗残留酸液,将试样在丙酮和酒精混合液中浸泡 5 min,取出后冲洗吹干待用。微弧氧化的电解液为 0.2 mol/L 磷酸二氢钠和 0.4 mol/L 醋酸钙,电源的脉冲频率为 60 Hz,正向电流密度( $j_a$ )分别为 10,15,20,25,30 A/dm<sup>2</sup>,处理 20 min。

## 2 结果与讨论

利用扫描电镜、能谱仪及 X 射线衍射仪对制备的膜层进行表征,并通过电涡流涂层测厚仪测量膜层厚度。氧化膜厚度与正向电流密度的关系如图 1 所示。由图 1 可见,形成的陶瓷膜随正向电流密度的升高而增厚。

不同正向电流密度下氧化膜的表面形貌如图 2 所示。由图 2(A)~(E)可见,氧化膜的放电孔径随正向电流密度的增大而增大,但微孔的数目减少、陶瓷颗粒粒径增大,当电流密度大于 25 A/dm<sup>2</sup> 时,氧化膜表面出现烧蚀现象;当电流密度为 30 A/dm<sup>2</sup> 时,膜层表面的放电孔基本被熔融物堵塞。即随着电流密度的增大,表面放电加剧,弧光明显增强。由图 2(F)~(J)可见,当电流密度为 10 A/dm<sup>2</sup> 时,在微弧氧化放电孔的间隙处可见少量的结晶颗粒;当电流密度为 15 A/dm<sup>2</sup> 时,膜层表面的结晶物质增多,主要位于微孔间凹凸不平处,且结晶颗粒变大;当电流密度为 20 A/dm<sup>2</sup> 时,膜层表面的结晶颗粒变大,被烧结融合在放电通道周围;当电流密度为 30 A/dm<sup>2</sup> 时,放电通道被堵塞,微孔消失。

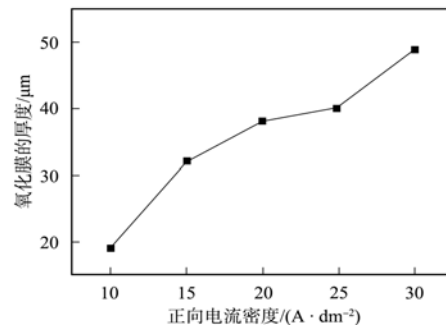


图 1 氧化膜厚度与正向电流密度的关系

Fig. 1 Relationship between thickness of oxide ceramic membrane and anodic current density

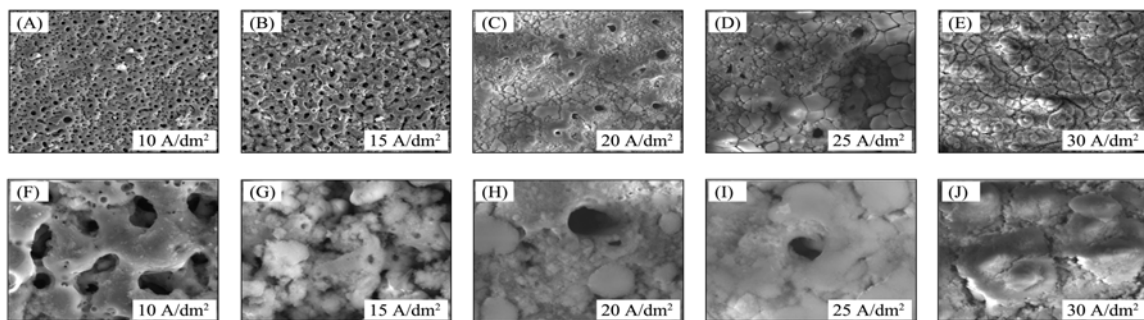


图 2 不同正向电流密度下氧化膜的表面形貌

Fig. 2 Morphologies of oxide ceramic membranes prepared at different anodic current densities

氧化膜中各元素的相对质量分数与正向电流密度的关系如图 3 所示。由图 3 可见,随着正向电流密度的增加,膜层表面 Ti 元素的相对质量分数减小,Ca 和 P 元素的相对质量分数增加,O 元素相对质量分数在电流密度为 30 A/dm<sup>2</sup> 时略有增加。

氧化膜的 XRD 谱如图 4 所示。由图 4 可见,当电流密度为 10 A/dm<sup>2</sup> 时,氧化膜的主晶相为金红

石型  $\text{TiO}_2$ , 并存在锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  和极少量结晶状态较差的羟基磷灰石(HA)及来自基体的纯钛衍射峰. 随着电流密度的增加, 金红石型  $\text{TiO}_2$  和锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  衍射峰逐渐减弱, 羟基磷灰石的衍射峰逐渐增强. 当电流密度为  $25 \text{ A/dm}^2$  和  $30 \text{ A/dm}^2$  时, 均出现纯钛的衍射峰, 同时锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  和金红石型  $\text{TiO}_2$  的衍射峰略有增强.

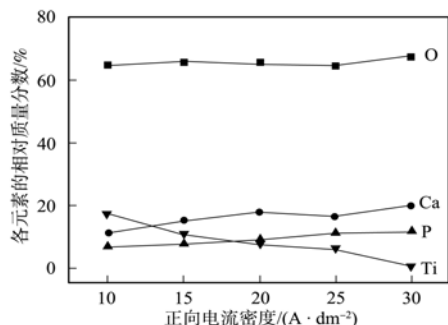


图3 氧化膜中各元素相对质量分数与正向电流密度的关系

Fig. 3 Curves of element mass fraction of oxide ceramic membrane vs anodic current density

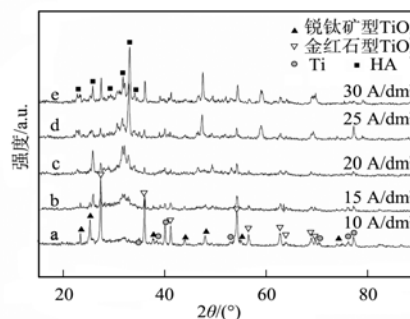


图4 不同正向电流密度下氧化膜的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of oxide ceramic membrane formed at different anodic current densities

综上, 本文在纯钛表面制备了含  $\text{TiO}_2$  和 HA 的氧化物陶瓷膜, 当正向电流密度为  $10 \text{ A/dm}^2$  时, 陶瓷膜的主晶相为  $\text{TiO}_2$ , 膜层中存在极少量结晶状态较差的羟基磷灰石, 随着正相电流密度的增加, 羟基磷灰石的相对质量分数逐渐增加, 非晶形态减少,  $\text{TiO}_2$  的相对质量分数逐渐减少, 膜层明显增厚. 当电流密度为  $25 \text{ A/dm}^2$  和  $30 \text{ A/dm}^2$  时, 氧化膜表面均出现烧蚀现象, 极大降低了膜层质量. 这是由于正向电流密度增加导致放电通道减少, 孔径增大, 由放电通道中喷出的熔融物质增多, 在电解液的迅速冷却下, 熔融物堆积在放电孔的周围而使膜层表面较平整所致<sup>[6-8]</sup>. 因此, 当正向电流密度为  $15 \text{ A/dm}^2$  和  $20 \text{ A/dm}^2$  时, 陶瓷膜的形态较好.

### 参 考 文 献

- [1] ZHONG Tao-sheng, JIANG Bai-ling, LI Jun-ming. Characteristics, Application and Research Direction of Micro-arc Oxidation [J]. *Electroplating & Finishing*, 2005, 24(6): 47-50. (钟涛生, 蒋百灵, 李均明. 微弧氧化技术的特点、应用前景及其研究方向 [J]. *电镀与涂饰*, 2005, 24(6): 47-50.)
- [2] ZHAO Yu-feng, YANG Shi-yan, HAN Ming-wu. Technique of Plasma Microarc Oxidation and Its Development [J]. *Materials Review*, 2006, 20(6): 102-104. (赵玉峰, 杨世彦, 韩明武. 等离子体微弧氧化技术及其发展 [J]. *材料导报*, 2006, 20(6): 102-104.)
- [3] LIU Fu, WANG Fu-ping, Shimizu T, et al. Hydroxyapatite Formation on Oxide Films Containing Ca and P by Hydrothermal Treatment [J]. *Ceramics International*, 2006, 32(5): 527-531.
- [4] CHEN Jian-zhi, ZHANG Fu-qiang, SHI Yu-long, et al. Effects of Different Concentration of Calcium and Phosphor in Electrolytic Solution on the Properties of Containing Calcium and Phosphor Oxide Film Formed by Micro Arc Oxidation [J]. *Journal of Practical Stomatology*, 2007, 23(2): 249-251. (陈建治, 张富强, 石玉龙, 等. 电解液钙磷比对微弧氧化法制备含钙磷氧化物膜结构的影响 [J]. *实用口腔医学杂志*, 2007, 23(2): 249-251.)
- [5] LIU Liang, GUO Feng, LI Peng-fei, et al. Study on Electrolyte for Micro-arc Oxidation of Bio-modification of Titanium [J]. *Surface Technology*, 2009, 38(3): 37-40. (刘亮, 郭锋, 李鹏飞, 等. 钛生物种植体表面微弧氧化膜制备的电解液研究 [J]. *表面技术*, 2009, 38(3): 37-40.)
- [6] TU Wen, YUAN Qiang-hua. Implants of Different Surface on Osteointegration [J]. *Practical Clinical Medicine*, 2005, 6(4): 138-139. (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.)
- [7] Kim M J, Kim C W, Lim Y J, et al. Microrough Titanium Surface Affects Biologic Response in MC63 Osteoblast-Like Cells [J]. *J Biomed Mater Res: A*, 2006, 79(4): 1023-1032.
- [8] Ferguson S J, Langhoff J D, Voelter K, et al. Biomechanical Comparison of Different Surface Modifications for Dental Implants [J]. *Int J Oral Maxillofac Implant*, 2008, 23(6): 1037-1046.