

[文章编号] 1000-1182(2008)03-0324-03

钛激光气体氮化改性种植体的研究

王强¹, 张扬¹, 张松², 战德松¹, 胡金玲²

(1.中国医科大学附属口腔医院 口腔材料科, 辽宁 沈阳 110002;

2.沈阳工业大学材料学院 材料工程教研室, 辽宁 沈阳 110023)

[摘要] 目的 利用激光气体氮化工艺在医用纯钛表面制备TiN改性层, 增强医用钛的表面性能, 测试改性层的组织、成分和硬度。方法 采用2 kW Nd:YAG激光器对置于特制导光可控气氛反应室中的医用纯钛辐照, 在纯度为99.995%的氮气中进行激光气体氮化过程。测试分析材料改性前后的显微组织、成分和硬度。结果 在医用钛的表面制备了厚度约400 μm的TiN梯度改性层, 氮化层与基体界面呈良好的冶金结合。沿着改性层截面方向, 显微硬度逐渐减小。结论 采用激光气体氮化技术可以在医用钛表面制备致密的TiN增强金属复合材料梯度氮化层, 氮化层内部TiN增强相呈梯度分布。

[关键词] 牙种植体; 激光气体氮化; 生物相容性

[中图分类号] R783.1 [文献标识码] A

Laser surface modification of medical titanium WANG Qiang¹, ZHANG Yang¹, ZHANG Song², ZHAN De-song¹, HU Jin-ling². (1. Dept. of Dental Materials, School of Stomatology, China Medical University, Shenyang 110002, China; 2. Dept. of Materials Science and Engineering, School of Materials, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China)

[Abstract] Objective Titanium, by far one of the oldest materials in medical implants used for hard tissue replacement and rehabilitation, was used widely as implant material. The objective of the present study was to fabricate the TiN modified layer on the surface of medical pure titanium and improve its surface properties. Thus the wear resistance, biocompatibility and antisepsis were improved. Methods A continuous-wave 2 kW Nd:YAG laser was used to irradiate the sample in the environment of N₂ with concentration of 99.995%. Titanium nitride surface coatings had been extensively used as corrosion resistant and biocompatible layers on titanium and its alloys. The microstructure and composition of the laser nitrided coating were studied by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. Microhardness of the modified sample was also analyzed by micro-hardmeter. Results TiN modified layer with the thickness of about 400 μm was obtained. TiN distributed gradually from surface to the substrate. There was a good metallurgical bonding between the nitrided layer and the substrate. The hardness of the modified layer was reduced from the surface to the inside. Conclusion With optimum process parameters, a compact laser modified gradient coating reinforced with fine TiN was achieved on the surface of medical titanium.

[Key words] dental implant; laser gas nitriding; biocompatibility

牙种植体作为植入体内的医用装置, 已经成为修复牙列缺损或缺失的主要治疗手段之一。纯钛是目前应用最为广泛的种植体材料, 是其他金属所不能比拟的, 这与钛诸多的优良特性分不开。但是钛存在耐磨性低的致命缺点, 严重影响了其使用性能

及应用范围^[1]。同时, 钛属于生物惰性材料, 与骨组织可形成生物性结合, 从而获得理想的骨整合的周期较长。为了提高钛的生物相容性, 对其进行表面改性, 是一种经济实用的方法。本研究通过激光辐照医用纯钛表面制备TiN梯度改性层, 增强其表面性能, 以期进一步提高其在人体中应用的安全性。

1 材料和方法

1.1 激光气体氮化样品的制作

实验材料为医用纯钛, 样品尺寸为25 mm ×

[收稿日期] 2007-08-13; [修回日期] 2007-09-26

[基金项目] 辽宁省自然科学基金资助项目(20042076); 辽宁省教育厅高校科研项目(A类)资助项目(05L459); 辽宁省教育厅研究发展计划资助项目(05L30和20060636)

[作者简介] 王强(1981-), 男, 山东人, 硕士

[通讯作者] 王强, Tel: 024-22891905

50 mm×5 mm。将医用纯钛样品表面用砂纸研磨后喷砂处理，用丙酮脱脂并清洗干燥。采用连续波固体2 kW Nd:YAG激光器对样品的表面进行激光气体氮化处理，处理面积为25 mm×50 mm。激光气体氮化在一特制导光可控气氛反应室中进行，所用氮气的纯度为99.995%。激光处理的工艺参数为：功率900 W，光斑直径1.5 mm，扫描速度25 mm/s，扫描搭接率50%，反应保护气氮气流量20 L/min。

1.2 试样性能的测试

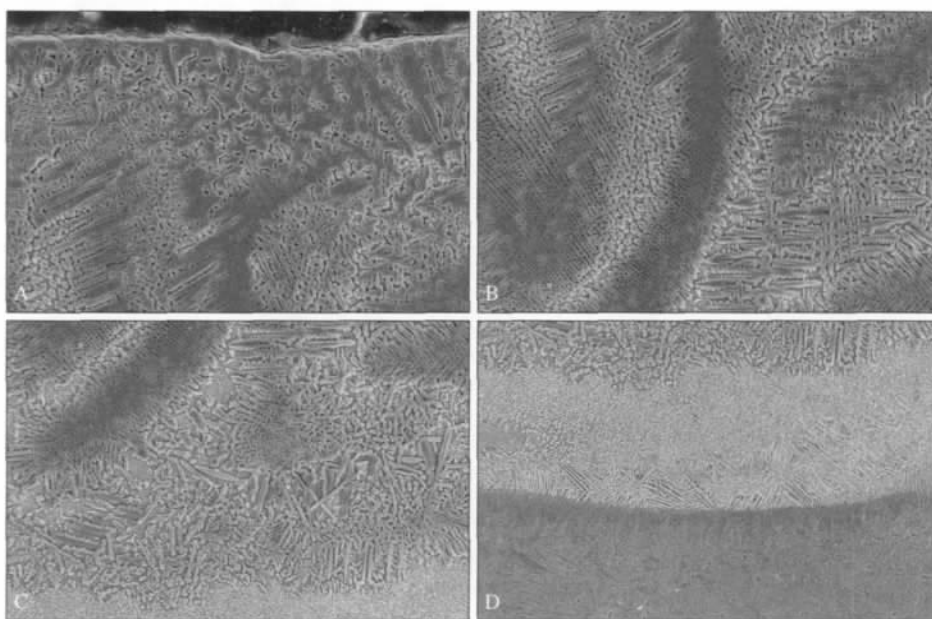
采用日本Hitachi公司的S-3400N扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM)观测改性层表面和截面的组织。采用Shimadzu显微硬度计测定氮化层的硬度，载荷1.96 N，加载时间15 s，压痕间距为50 μm。采用Philips PW3710型X射线衍射仪(X-ray

diffraction, XRD)分析氮化样品成分，其衍射条件为：Cu靶K α ，加速电压40 kV，电流35 mA，扫描速度1.5 °/min，扫描范围20°~90°。

2 结果

2.1 氮化样品的微观结构

图1为纯钛激光氮化改性层截面SEM组织形貌。激光气体氮化层表面呈现TiN特有的金黄色，组织致密均匀，无孔洞、裂纹等缺陷。从试样断面图中可以看出，在改性层表层，TiN以极其致密的枝晶形式存在，沿着改性层方向，枝晶逐渐减小，TiN晶体的体积分数逐渐降低，在改性层的底部，枝晶以细小的针状枝晶形式存在。



A: 改性层表层; B: 改性层次表层; C: 改性层近底部; D: 改性层底部

图1 激光氮化改性层截面组织形貌 SEM ×1500

Fig 1 Micrographs of the laser gas nitrided layer SEM ×1500

2.2 氮化样品的硬度测试结果

图2为医用钛经激光气体氮化样品的硬度分布曲线。靠近最外表层的硬度可达900 MPa以上，涂层内部硬度分布呈梯度变化，在基材处显微硬度最小，硬度为310 MPa，所得数据与文献^[2-3]类似。由于熔池内的传质、传热远远偏离平衡过程，微区内原位自生反应不均匀，所以微区内显微硬度出现波动的现象。

2.3 氮化样品XRD的测试结果

图3所示为激光气体氮化钛样品表面和打磨100 μm后的XRD衍射图谱。可以看出纯钛经过激光气体氮化后表层主要由立方结构TiN组成。根据TiN二元合金相图，800 °C以上金属Ti与N生成的氮化物应该是TiN。当打磨100 μm后，改性层中存在TiN、

Ti₂N、Ti三相。说明沿改性层由表及里TiN和N的含量逐渐减少。

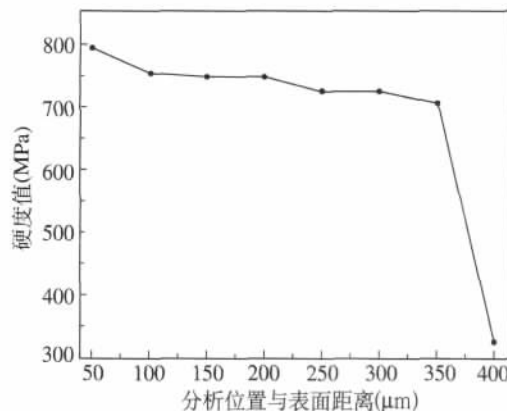


图2 激光氮化改性层硬度分布曲线

Fig 2 The hardness curve of the laser gas nitrided layer

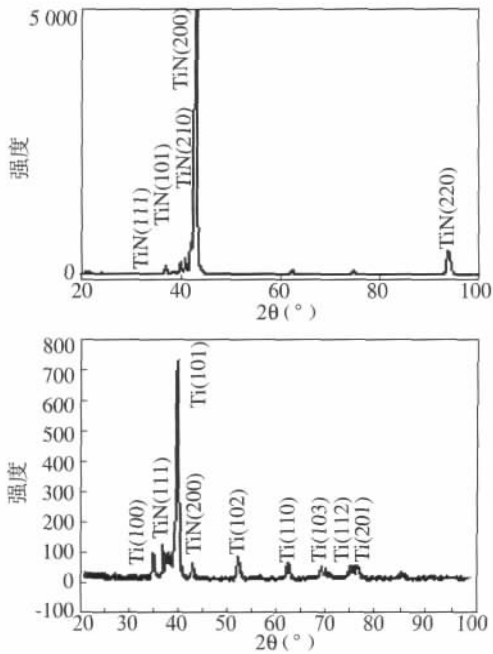


图3 激光氮化改性样品表层(上)和打磨100 μm后(下)的XRD衍射谱
Fig 3 XRD spectrums of the laser gas nitrided samples before (up) and after polishing about 100 μm (down)

3 讨论

种植材料的表面性能和形态影响种植后的生存质量，决定组织细胞在其表面的黏附和增殖，对种植体的骨整合、初期稳定性和远期固持率发挥十分重要的作用^[4-5]。纯钛是应用最为广泛的种植体，研究者通过激光气体氮化在钛及其合金表面获得了致密、高硬度、耐磨损、耐腐蚀的TiN保护层^[6-8]。TiN涂层具有良好的生物相容性，应用于人体硬组织系统以及各种人体植入器官的保护薄膜，已经得到了美国联邦食品药品监督管理局的认可。

激光气体氮化是利用高能激光束辐照含氮气氛中的基体表面，使其表面熔化，形成一个熔池。氮气在高能激光束的辐照作用下，与熔池中的高温合金液发生强烈的化学、冶金交互作用，从而显著改善合金液的化学成分及组成，最终快速凝固形成耐磨的表面改性层。激光在氮化过程中起两方面作用，一是作为热源对基体试样进行加热以形成激光熔池，另一方面，激光在与基体作用之前，首先对氮气流进行辐射以将部分氮原子激活成活态氮原子。氮化机制可以归纳如下：1)表面吸附；2)氮的分解；3)氮的迁移；4)生成TiN；5)熔体的凝固。

在激光辐照过程中，钛与氮亲和力极大，迅速反应生成TiN。在改性层表层，熔体以液态形式存在时间较长，且表层氮原子浓度较大，TiN以致密的枝晶形式存在。沿着氮化层向基体方向，氮原子浓度降低，TiN含量减少。这种梯度分布减小了TiN

陶瓷层与基体金属性能的差异，有利于氮化层与基体在界面处形成良好的冶金结合。硬度是固体材料抵抗弹性变形、塑性变形或破坏的能力，它表示材料表面局部区域抵抗压缩变形和断裂的能力。在激光气体氮化的表层，硬度最高，对于具有承载要求的种植体是非常有利的。沿氮化改性层方向，增强相含量的降低导致硬度也随之下落。研究结果表明，激光气体氮化可以在医用钛表面制备呈梯度分布的TiN改性层，必将有效地改善其在人体中应用的安全性。

【参考文献】

- [1] 陈建治, 张富强. 钛表面氧化膜的形成与活化[J]. 国外医学口腔医学分册, 2006, 33(1): 48-50.
CHEN Jian-zhi, ZHANG Fu-qiang. The formation and activation of the oxide layer on the surface of titanium[J]. Foreign Medical Sciences(Stomatology), 2006, 33(1): 48-50.
- [2] 张松, 张春华, 王强, 等. NiTi形状记忆合金激光气体氮化层组织与磨损性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(6): 986-989.
ZHANG Song, ZHANG Chun-hua, WANG Qiang, et al. Micro-structure and wear performance of the laser gas nitrided NiTi shape memory alloy[J]. Rare Metal Materials Engineering, 2005, 34(6): 986-989.
- [3] 黎红, 罗静聪, 秦廷武, 等. 钛合金牙科修复材料表面渗氮改性的生物摩擦学特性研究[J]. 生物医学工程学杂志, 2004, 21(2): 261-263.
LI Hong, LUO Jing-cong, QIN Ting-wu, et al. Bio-tribological properties of dental prosthesis made of nitriding titanium alloy material[J]. J Biomedical Engineering, 2004, 21(2): 261-263.
- [4] 蒋滔, 程祥荣, 王贻宁, 等. 不同表面处理对纯钛表面形貌及成分的影响[J]. 生物医学工程学杂志, 2006, 23(4): 814-817.
JIANG Tao, CHENG Xiang-rong, WANG Yi-ning, et al. Effects of three different etching methods on surface morphology and element of pure titanium[J]. J Biomedical Engineering, 2006, 23(4): 814-817.
- [5] 丁仲鹂, 董强, 肖旭辉, 等. 两种钛种植体与骨结合界面的组织学研究[J]. 华西口腔医学杂志, 2004, 22(3): 242-245.
DING Zhong-juan, DONG Qiang, XIAO Xu-hui, et al. The morphological study of bone-implant interfaces in vivo[J]. West China J Stomatol, 2004, 22(3): 242-245.
- [6] Feng YQ, Andrew W, Batchelor Y. Laser nitriding of pure titanium with Ni, Cr for improved wear performance[J]. Wear, 1998, 214(1): 83-90.
- [7] György E, Pérez del Pino A, Serra P, et al. Surface nitridation of titanium by pulsed Nd: YAG laser irradiation[J]. Applied Surface Science, 2002, 186(1/4): 130-134.
- [8] Cui ZD, Man HC, Cheng FT, et al. Cavitation erosion-corrosion characteristics of laser surface modified NiTi shape memory alloy[J]. Surface Coatings Technology, 2003, 162(2/3): 147-153.

(本文编辑 汤亚玲)