

文章编号: 0258-7025(2007)04-0588-05

用于牙科植入体的激光快速成形纯钛性能研究

朱娟芳¹, 高 勃^{1*}, 王忠义^{1*}, 张凤英², 陈 静², 杨海欧²

(¹ 第四军医大学口腔医院修复科, 陕西 西安 710032; ² 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要 利用工业用纯钛粉末、激光快速成形(LRF)系统和优化的成形工艺参数,制成了纯钛的测试试样,根据国家标准 GB/T 13810-1997 和 GB/T 16886.5-2002 分别进行力学测试和细胞毒性实验。力学测试结果为抗拉强度 475 MPa,屈服强度 383 MPa,延伸率 27%,弹性模量 97.54 GPa,维氏显微硬度 188.4~206.3;利用小鼠结缔组织成纤维细胞(L-929 细胞)进行体外细胞毒性的研究,结果表明激光快速成形纯钛细胞毒性为 0 级。激光快速成形纯钛试样满足外科植入物纯钛板材室温力学性能国家标准和体外细胞毒性实验标准。

关键词 激光技术;纯钛植入体;激光快速成形;机械性能;细胞毒性

中图分类号 TN 249;R 783.1 **文献标识码** A

Properties of Pure Titanium for Dental Implants Fabricated by Rapid Laser Forming

ZHU Juan-fang¹, GAO Bo¹, WANG Zhong-yi¹,
ZHANG Feng-ying², CHEN Jing², YANG Hai-ou²

¹Department of Prosthodontics, College of Stomatology,
The Fourth Military Medical University, Xi'an, Shaanxi 710032, China

²State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi 710072, China

Abstract In the present experiments, pure titanium specimens fabricated by laser rapid forming (LRF) have been investigated, and based on the national standards (GB/T 13810-1997, GB/T 16886.5-2002), the mechanics properties, microstructure and cytotoxicity experiments were tested. The results show that tensile strength is 475 MPa, yield strength is 383 MPa, elongation is 27%, Vickers hardness is 188.4~206.3, and Young's modulus is 97.54 GPa. In vitro experiment, the cytotoxicity of LRF titanium specimens is grade 0. These data confirm that the LRF pure titanium can be efficient for surgical implants.

Key words laser technique; pure titanium implants; laser rapid forming; mechanical properties; cytotoxicity

1 引 言

一直以来,生物医用钛的加工工艺主要有切削加工、超塑成形、粉末冶金、铸造加工和电火花加工等。切削加工属于减法制作,一方面会造成材料的浪费、耗时,另一方面不能制作结构复杂的产品。超塑性成形目前用于钛铝合金中,而 A1, V 由于可能对人体造成损害而限制了这种加工方法的应用。由于钛性质活泼,在高温下易氧化燃烧,而且铸造工艺

繁琐,易出现缩孔、铸不全等缺陷,从而影响铸件质量。传统的粉末冶金技术加工工序复杂而且加工件的力学性能较低。电火花加工由于受电极形态的限制,对具有复杂形态的金属修复体制造困难。但在医用植入体的设计制造中,例如体内或骨内植入体、种植体、假体、软硬组织支架等,因病例的不同而具有不同的形状,而以上所述加工方法往往耗时又耗材,而且对于复杂形状的修复体难以达到制作要求。

收稿日期:2006-09-20;收到修改稿日期:2006-11-30

基金项目:国家 863 计划(2002AA336050)资助项目。

作者简介:朱娟芳(1972—),女,河南人,讲师,博士研究生,主要从事医用钛及钛合金的性能研究。

E-mail: zhujuanf@fmmu.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: gaobo@fmmu.edu.cn

激光快速成形(LRF)技术是将快速成型技术和激光涂覆技术结合起来的产物。主要原理是通过各种方法在计算机中形成三维 CAD 模型,将该模型按一定的厚度分层,然后将分层后的信息进行分析,产生二维轨迹数据,根据每层的信息控制激光束的扫描方向和速度,同时采用同步自动送粉的激光涂覆技术,从而快速堆积成三维实体零件的制造过程。目前激光快速成形技术主要用于制造业领域的研究^[1~5]。国内外将该项技术用于医学领域的研究刚刚起步,已经可以制作 Ti-6Al-4V 人工关节^[2]和全口纯钛义齿基托^[6]等复杂形状的医用假体。本文主要利用激光快速成形技术制造了纯钛的性能测试试样,并按照 GB/T 13810-1997 和 GB/T 16886. 5-2002 的标准对试样的机械性能和生物安全性进行了测试,探讨利用该技术制造的纯钛材料用作外科植入物材料的可行性。

2 实验方法

实验所用设备是西北工业大学自制的激光快速成形系统,主要包括 RS850 型 5 kW CO₂ 激光器, LRF-855 数控工作台, JPSF-1 型自动送粉器,自行研制的四轴送粉喷嘴和相关的 CAD 软件。激光成形纯钛工艺参数为:激光功率 2200 W,光斑直径 3 mm,光束扫描速度 500 mm/min;为了防止成形过程中钛的氧化而造成污染,成形过程在惰性气体保护箱中进行,保护气体为氩气,载粉气流量 250 L/h,约束气流量 5~7.5 L/h,送粉速度 4.2 g/min;层高 0.5 mm。基材选用 TA2 板材(140 mm×60 mm×6 mm),粉末材料为旋转电极法(PREP)制备的商业用球形纯钛粉,粒度-100~200 目。

实验前对基底材料的表面依次用无水乙醇和丙酮清洗。试样的制备采用多道搭接 Z 向生长方式进行,最后获得表面无沾粉,颜色为银白色的 90 mm×30 mm×15 mm 的试样,如图 1 所示。

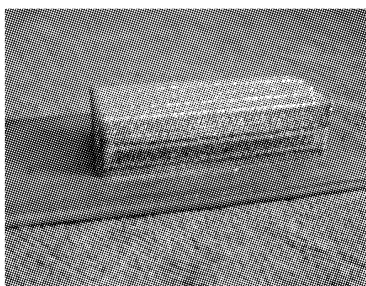


图 1 激光快速成形纯钛试样

Fig. 1 Specimens of LRF pure titanium

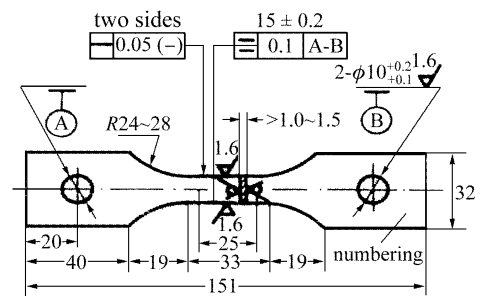


图 2 激光快速成形纯钛力学性能试样

Fig. 2 Sketch of the pure titanium mechanics property measurement specimens

成形试样经过线切割制成常温拉伸试样,标准见图 2。弹性模量块状测试试样尺寸为 80 mm×10 mm×5 mm;另外将试件表面打磨后制成 15 mm×15 mm×2 mm 试样进行金相学观察和显微硬度测试;用 φ15 mm×1.5 mm 的圆片试样进行细胞毒性实验。试样成形后进行化学成分分析。

室温力学拉伸实验是在 AGS 万能材料实验机(日本岛津)上按照 GB/T228-2002 金属材料室温拉伸实验方法进行的。测试出试件的抗拉强度(σ_b),屈服强度($\sigma_{0.2}$)和延伸率(δ_5)。利用扫描电镜观察拉伸断口形貌。测试结果与 GB/T 13810-1997 外科植入物用钛及钛合金加工材中纯钛板材室温力学性能对比。

弹性模量的测试根据 GB8653-1998 金属杨氏模量、弦线模量、切线模量和泊松比实验方法(静态法)测定材料的弹性模量及泊松比。利用显微硬度仪和金相显微镜测试试样的维氏显微硬度和金相结构。

生物安全性实验设计根据中华人民共和国国家标准医疗卫生器械生物学评价第五部分:细胞毒性实验:体外法 GB/T 16886. 5-2002 进行。将试样经灭菌处理后放入无菌试管,加入体积分数为 5% 小牛血清的 RPMI 培养液,浸渍液量与试样表面积之比为 2.5 mL/cm²,然后置于 37 °C 培养箱中 72 h,制成试样浸提液。将小鼠结缔组织成纤维细胞(L-929 细胞)用培养液制备成浓度为 1000/mL 的单细胞悬液,加入 96 孔培养板(0.1 mL/孔),置于体积分数 5% CO₂, 37 °C 培养箱中培养 24 h 使细胞贴壁。然后舍弃原培养液,实验组分别用 75%, 50%, 25% 和 12.5% 体积分数的各种浸提液置换,阴性对照用 RPMI1640 培养基置换,阳性对照用体积分数为 0.1% 苯酚置换。常规培养 3 天,于终止培养前 4 h 加入 0.5% 溴化-3-(4,5-二甲基噻唑基-2)-2,5-二苯

基四唑(MTT)(20 μL /孔),培养4 h。每孔加入二甲亚砜(DMSO)150 μL ,室温下放置15~20 min后震荡5 min,用酶联检测仪在490 nm波长测定各孔光吸收值(OD值)。以阴性对照的OD值作为100%细胞增值率,则各浓度组的细胞增值(RGR)百分率可依下式求出: $\text{RGR}\% = \text{各浓度组 OD 均值} / \text{阴性对照组 OD 均值} \times 100\%$,并按照表1将各浓度组RGR转化为0~5级材料毒性评级。

表1 细胞毒性反应分级标准

Table 1 Rank of material cytotoxicity reaction

RGR	≥ 100	75~99	50~74	25~49	1~24	0
Reaction	0	1	2	3	4	5

统计分析采用 t 检验,进行均数间两两比较。

3 结果与分析

表2是激光快速成形纯钛试样的力学性能结果以及医用TA2的力学性能标准。图3是应力-应变曲线。从中可以看出激光成形纯钛试样的抗拉强度(475 MPa),屈服强度(383 MPa)均高于GB/T 13810-1997中TA2纯钛板材的标准(440 MPa, 320 MPa),特别是延伸率,激光快速成形纯钛试样达到27%,远高于医用TA2延伸率标准中18%的规定。金属材料的机械性能和材料的化学成分及微观组织结构有关^[5]。在纯钛中对强度影响比较大的

表2 激光快速成形纯钛试样拉伸实验结果

Table 2 Mechanical properties of the LRF pure titanium

Specimens	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ_5 /%	E /GPa
LRF Ti	475	383	27	97.54
TA1	370	250	20	108
TA2	440	320	18	108

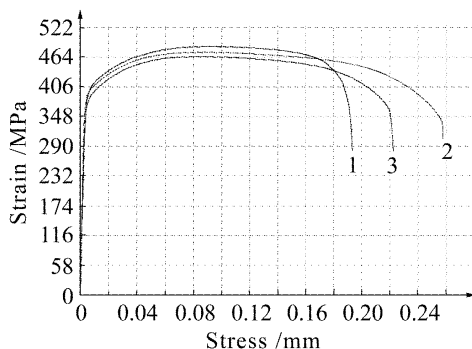


图3 常温拉伸下的应力-应变曲线

Fig. 3 Curves of stress-strain under the room temperature

表3 激光快速成形纯钛试样的化学成分(质量分数)

Table 3 Chemical composition of the LRF

pure titanium (wt%)

Specimens	LRF pure Ti	TA1	TA2
C	0.014	0.05	0.10
N	0.018	0.03	0.05
H	0.004	0.015	0.015
O	0.083	0.15	0.25
Fe	0.054	0.15	0.30
Si	0.015	0.10	0.15
Ti	Bal.	Bal.	Bal.

因素之一是氧含量,氧含量的降低一方面可提高材料的韧性,另一方面也会降低材料的强度。王晓波^[7]使用 $w(\text{O})$ 为0.16%的纯钛粉制造的激光快速成形试样的抗拉强度、屈服强度和延伸率分别为715 MPa,625 MPa,14%,因此可以根据使用性能的需要通过调整纯钛粉末中的氧含量来得到合适的强度和塑性性能。如表3所示,实验中所用的纯钛粉中的 $w(\text{O})$ 为0.083%,和王晓波的实验数据相比低了将近一倍,因此强度降低而塑性得到了很大提高;虽然实验用的粉末氧含量低于YY0315-1999标准中TA1,TA2的 $w(\text{O})$ (0.15%,0.25%),但是强度值仍然超过了标准数据,原因与激光快速成形试样得到的微观组织结构有关。激光快速成形过程中,聚焦的激光束作为熔化材料的高能热源,在局部形成熔池,范围很小,只有几个平方毫米,并且伴随着保护气体的强制冷却,凝固区域的冷却速度很快(大于 10^3 $^\circ\text{C}/\text{s}$)^[1],是一个快速加热-快速凝固的过程。因此加工后的纯钛试样微观组织具有典型的快速凝固结构。图4是激光快速成形制造的纯钛试样扫描电镜(SEM)微观组织照片,从图中可以看出,激光快速成形纯钛的微观组织结构均匀,无气孔、裂纹等缺陷;Alpha和Beta相互交织成网篮状组织,为典型的快速凝固条件下钛的组织形貌。这种网篮状组织的强度高,同时具有良好的疲劳强度。这一

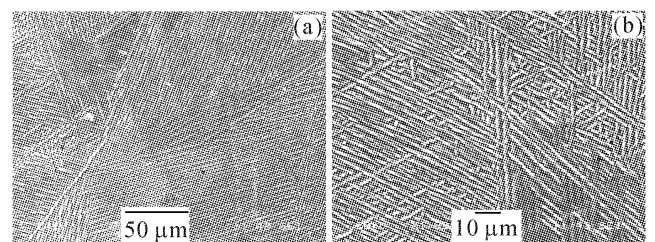


图4 激光快速成形纯钛的显微形貌

Fig. 4 Microstructure of LRF specimens

(a) 500 \times ; (b) 1000 \times

点对于牙科种植体有很好的应用背景,因为牙种植体在行使功能的过程中承受间歇性的咬合力,因此要求种植体不但要有相当的强度,而且还要有良好的韧性,防止种植体在行使功能的过程中发生疲劳断裂。而普通的铸造工艺制造的纯钛零件由于凝固速度限制,一般形成的晶粒较粗且排列相对不规则,疲劳强度不如网篮状组织的试样高^[2]。D. H. Abbott 等^[3]用激光立体成形技术制造了 Ti-6Al-4V 金属零件,极限抗拉强度、屈服强度和延伸率与相同材料的锻后时效件相比,分别提高了 13%,7%和 23%,其性能优于采用传统方法加工的零件。本实验结果与之一致。

图 5 是激光快速成形制造试样拉伸实验后的断面扫描电镜照片,由图中可以看出断面主要为大小不一的韧窝,可以判断为典型的韧性断裂,和表 2 中很高的塑性数据一致。激光成形纯钛试样的杨氏模量(97.54 GPa)和泊松比(0.334),稍低于 TA2 的弹性模量(108 GPa)。理想的牙科植入材料,弹性模量应尽量接近于骨组织的弹性模量。因为种植体弹性模量过高于骨骼时,在受载荷的情况下,种植体对人体硬组织会产生机械性损伤,降低了种植体的稳固性^[8]。激光成形纯钛的较低的弹性模量,说明其与骨组织之间有更好的力学适合性。

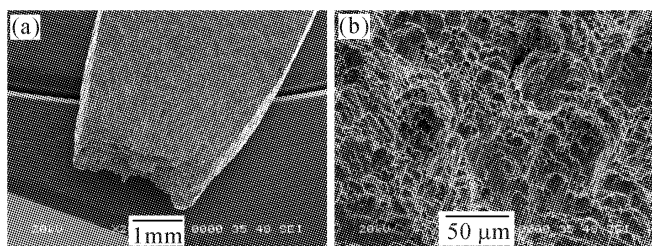


图 5 激光快速成形纯钛试样拉伸断口扫描电镜

Fig. 5 Fractography of the LRF pure titanium by SEM

(a) 20×; (b) 500×

图 6 所示是激光成形纯钛试样和商用 TA2 板材的显微硬度测试结果。从中可以看出激光成形纯钛的显微硬度值(188.4~206.3)稍高于商业纯钛 TA2 的显微硬度值(166.3~181.9),低于牙釉质和牙本质的维氏显微硬度(2940~4800,570~600)^[9]。已有研究表明晶体材料的磨耗性与其硬度值呈正相关^[10]。与其他牙科常用的金属材料相比,较低的硬度值使钛金属引起的对颌天然牙磨耗量最接近天然牙相磨耗的体积丧失量^[11]。利于维护口腔系统的健康。

除了合适的力学性能要求,良好的生物安全性

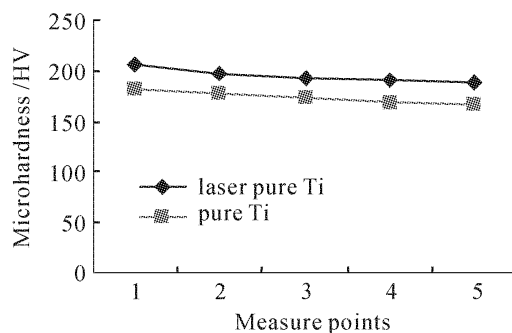


图 6 激光快速成形纯钛试样显微硬度结果

Fig. 6 Micro-hardness of the LRF pure titanium specimens

是生物材料应用于生物体的重要前提。采用 MTT 法^[11]对材料进行细胞毒性的分析,该方法是 1983 年 Mosmann 首次报道的一种能快速评定细胞增殖、细胞毒性的比色分析法。细胞培养法作为检测材料毒性的手段具有简便、敏感性高、节约动物和缩短生物材料研究周期等优点。由表 4 可以看出阳性对照组的 OD 值小于其他各组,与其他各组之间有显著性差异 ($P < 0.05$);实验组的 OD 值与阴性对照组间无显著性差异 ($P > 0.05$)。毒性评级比较,实验组和阴性对照的细胞毒性分级为 0 级,可以认为无毒。纯钛粉末经过激光快速成形工艺加工以后,所含的元素成分没有发生大的改变,这是因为加工过程是在惰性气体保护的环境中进行的,步骤简便,不涉及其他可能引起金属元素成分改变的操作步骤(如包埋等),从测试结果看激光快速成形工艺加工出的纯钛具有良好的生物安全性。

表 4 MTT 测试 OD 值、细胞增值率和材料毒性反应分级

Table 4 OD value of MTT, cell multiplication rate and rank of material cytotoxicity reaction

Specimens	OD value	RGR	Reaction
Positive control	0.006±0.00	5	4
Negative control	0.257±0.016	100	0
Extract 75%	0.286±0.036	111	0
Extract 50%	0.298±0.061	115	0
Extract 25%	0.266±0.039	103	0
Extract 12.5%	0.259±0.055	100	0

4 结 论

利用低 $w(O)$ 的纯钛粉末(0.083%)通过激光快速成形技术制备了用作牙科植入体的纯钛试样。测试结果表明激光快速成形纯钛试样的抗拉强度

475 MPa, 屈服强度 383 MPa, 延伸率 27%, 显微硬度数值等均高于 GB/T 13810-1997(外科植入物用钛及钛合金加工材)标准, 符合生物医学硬组织替代材料的标准。

微观组织为细密网篮状组织, 能保证良好的性能, 弹性模量低(97.54 GPa), 具有更好的生物力学相容性。

激光快速成形纯钛的细胞毒性测试结果为 0 级, 具有良好的生物安全性。

激光快速成形纯钛的机械性能和生物安全性可满足牙科植入物用纯钛材料的要求。

参 考 文 献

- 1 D. F. Susan, J. D. Puskar, J. A. Brooks *et al.*. Quantitative characterization of porosity in stainless steel LENS powders and deposits [J]. *Materials Characterization*, 2006, **57**(1):36~43
- 2 Dirk A. Hollander, Matthias von Walter, Tobias Wirtz *et al.*. Structure, mechanical and in vitro characterization of individually structured Ti-6Al-4V produced by direct laser forming [J]. *Biomaterials*, 2006, **27**(7):955~963
- 3 David H. Abbott, Frank G. Arcella. Laser forming titanium components [J]. *Adv. Mater. Process*, 1998, **5**(1):29~30
- 4 J. Dutta Majumdar, A. Pinkerton, Z. Liu *et al.*. Mechanical and electrochemical properties of multiple-layer diode laser cladding of 316L stainless steel [J]. *Applied Surface Science*, 2005, **247**:373~377
- 5 Yang Haiou, Chen Jing, Li Yanmin *et al.*. The mechanics properties of the Rene95 samples produced by the laser rapid forming process [J]. *Rare Metal Material and Engineering*, 2003, **32**(4):276~279
- 6 Wu Jiang, Gao Bo, Tan Hua *et al.*. Titanium base of complete denture fabricated with laser rapid forming [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(8):1139~1142
- 7 Wang Xiaobo. Experimental study on fabrication of titanium crown, fixed bridge and base of complete denture with laser solid forming technology [D]. Xi'an: Dissertation for the Degree of Ph. D. The Forth Military Medical University, 2005
- 8 Chen Zhiqing. Science of Dental Materials [M]. The 2nd edition. Beijing: Peoples Medical Publishing House, 2001. 19~69
- 9 Sabita Srivastava, Stephen D. Gorham, James M. Courtney. Screening of in vitro cytotoxicity by the adhesive test [J]. *Biomaterials*, 1990, **11**(2):133~137
- 10 E. W. Tillitson, R. G. Craig, F. A. Peyton. Friction and wear of restorative dental materials [J]. *J. Dent Res.*, 1971, **50**(1):149~154
- 11 Ma Junping. Research on the wear effects of some dental materials in vitro [D]. Xi'an: Dissertation for the Degree of Master. The Forth Military Medical University, 2001

杨海欧, 陈静, 李延民等. Rene95 高温合金激光快速成形试样的力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, **32**(4):276~279

吴江, 高勃, 谭华等. 激光快速成形技术制造全口义齿钛基托[J]. 中国激光, 2006, **33**(8):1139~1142

王海波. 冠、桥及全口钛基托的激光立体成形制备研究[D]. 西安:第四军医大学博士学位论文, 2005

陈晓清. 口腔材料学[M]. 第 2 版. 北京:人民卫生出版社, 2001. 19~69

Sabita Srivastava, Stephen D. Gorham, James M. Courtney. Screening of in vitro cytotoxicity by the adhesive test [J]. *Biomaterials*, 1990, **11**(2):133~137

E. W. Tillitson, R. G. Craig, F. A. Peyton. Friction and wear of restorative dental materials [J]. *J. Dent Res.*, 1971, **50**(1):149~154

马军萍. 非贵金属、纯钛及烤瓷材料磨耗性能的实验研究[D]. 西安:第四军医大学硕士学位论文, 2001