

刻蚀处理对钛表面形貌的影响*

张亚菲, 王 卉, 杜荣归, 林昌健

(厦门大学 化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 发展电化学刻蚀和化学刻蚀技术, 对钛表面进行处理, 并应用扫描电镜、X 射线衍射方法对其表面进行表征, 探讨电化学刻蚀钛表面形成微观结构的机理。结果表明, 经刻蚀后钛表面形成了纳米级微观结构, 提高了表面粗糙度, 可增强生物材料涂层与钛基底的结合强度。

关键词: 钛; 表面处理; 电化学刻蚀; 化学刻蚀; 表面形貌

中图分类号: R318; O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2007) 06-0983-03

1 引言

钛及其合金具有良好的强度和韧性、又有优良的生物相容性和耐腐蚀性, 被广泛应用于人体硬组织修复。作为硬组织修复材料, 一般要求其表面具有良好的生物活性, 即种植体植入人体后, 在材料表面形成一层生物活性的羟基磷灰石(HA), 最终在种植体与周围的骨组织之间形成分子水平的化学键合^[1]。钛属于生物惰性材料, 其表面致密的二氧化钛钝化膜诱导磷酸盐沉积的能力极差, 不能与骨组织形成直接化学结合。但是, 通过表面改性技术, 可以赋予钛表面生物活性^[2]。

种植体与骨组织接触的表面积以及骨愈合后种植体承受负荷能力的大小有关^[3,4], 为了减少受环境因素的限制, 考虑在不改变种植体体积大小的基础上尽量增大种植体的体表面积, 以增加种植体与受种植部位骨组织的接触面, 而表面的粗糙化可以增大种植体的体表面积。基于这一设想, 本工作利用化学和电化学方法对钛基体进行表面处理, 使其表面具有一定尺寸的微观孔洞结构, 使材料具有机械嵌合和化学结合的理想表面性能, 以期进一步提高植入材料与人体组织的结合, 对于在钛表面涂覆羟基磷灰石, 则可增强涂层与钛基体的结合力, 并初步探讨碱刻蚀和电化学刻蚀的机理。

2 实验

2.1 钛表面的预处理

实验材料为厚度为 0.2 cm 的钛板, 加工成尺寸为 1.0 cm × 1.5 cm 的长方形试片。试样先后经 400~

1200[#] 耐水砂纸逐级打磨, 分别用丙酮、无水乙醇、去离子超声波清洗, 再用 1% HF + 10% HNO₃ 混合酸溶液浸泡约 1 min, 然后用去离子水冲洗干净, 备用。

2.2 电化学刻蚀

采用恒电流模式对上述经处理的钛表面进行阳极电化学刻蚀, 对电极为不锈钢, 电流密度为 500 mA/cm², 电解液为 1 mol/L NaBr, 搅拌, 溶液温度为 0℃, 刻蚀时间为 5 或 3 min。

2.3 碱刻蚀

试样浸于温度为 140℃ 的 10 mol/L NaOH 溶液中水热处理 2 h, 然后在室温下 (25 ± 2)℃ 于 5% NaHCO₃ 溶液中浸泡 12 h, 再在沸腾的去离水中浸泡 1 h。

3 结果与讨论

3.1 钛表面预处理的效果

钛板表面经抛光后, 用上述 HNO₃ + HF 混合酸清洗, 可消除打磨时在表面留下的划痕, 更重要的是可除去其表面的钝化膜, 这是钛表面清洗工艺中最关键的一个活化步骤^[5]。钛板浸泡于 HNO₃ + HF 混合酸中立刻发生反应, 可以看见钛表面不断有小气泡产生, 混合酸溶液也逐渐由无色透明变为淡黄色。经过混合酸浸泡后, 钛表面呈金属光泽。

根据 X 射线衍射 (XRD) 分析 (图 1), 钛在混合酸中浸泡后, XRD 谱峰显示出处理后钛的特征峰。混合酸处理钛板可能发生的化学反应如下:

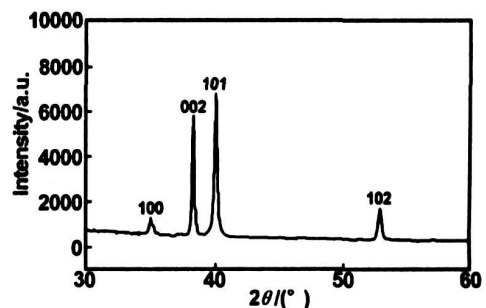
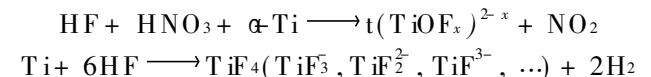


图 1 钛表面经混合酸预处理后的 XRD 图

Fig 1 XRD pattern of the Ti surface treated in HNO₃ + HF solution

在酸浸泡过程中, 溶液中的两种酸仅有氢氟酸能

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20273055); 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 资助项目 (2003A A302230)

收到初稿日期: 2006-12-06

收到修改稿日期: 2007-02-08

通讯作者: 杜荣归

作者简介: 张亚菲 (1983-), 女, 天津人, 在读硕士, 从事材料电化学和生物医用材料研究。

与钛反应,至于硝酸主要有两个作用:一个是与杂质元素或合金元素反应,以防止抑制酸洗反应;另一个是一定量的硝酸浓度可以保证酸洗过程中钛金属表面光泽,以防止出现暗黑色的还原钛表面。

此外,室温下钛在氢氟酸溶液中即可大量溶解析氢,而在硝酸溶液中呈现钝化反应,其表面钝化层的化学性质极为稳定。可见,在氢氟酸溶液中加入硝酸不但可以降低钛的腐蚀速度,而且可以显著抑制由于钛表面渗氢而导致氢脆的危险。

3.2 钛表面的电化学刻蚀

图2是钛表面经5min电化学刻蚀后表面形貌的扫描电镜(SEM)图,可以看出其表面有明显的起伏,这是电化学刻蚀后粗糙表面的一级结构。而在起伏的表面中还有很多微小的孔洞,是钛表面的二级结构。这些小孔对于改善钛表面的生物活性将起重要的作用^[6,7]。

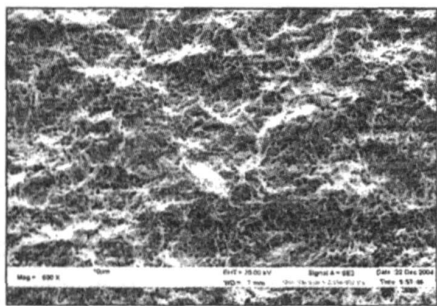
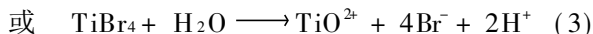
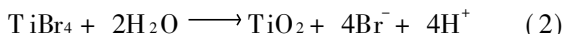


图2 钛表面电化学刻蚀后的SEM图($\times 500$)

Fig 2 SEM micrograph of Ti after electrochemical etching($\times 500$)

钛孔蚀发展过程的控制步骤为盐膜的溶解过程^[8]。蚀孔内发生的反应为:



式(1)为形成共价卤化物盐膜的反应,属电化学反应;式(2)和(3)为卤化物盐膜的水解,属化学反应。多数人认为孔蚀的发展经历可分为两个阶段:第一阶段受电化学活化控制;第二阶段受扩散控制。

已有研究表明^[8],钛蚀孔内具有亚稳态微孔结构和高场传导(high field conduction)特性;恒电流极化条件下,当 TiBr_4 生成速度大于其水解速度时,盐膜将以一定速度增厚,当极化电位达到最大值(E_{max})时,即达到盐膜的临界电位(E_{cr}),盐膜部分微孔处将被击破,使盐膜呈现低电阻导通状态,随之极化电位则降至谷值(E_{min})。而恒电流极化要求Ti以恒速溶解,电中性要求 Br^- 等阴离子不断地迁移到阳极表面,使反应式(1)继续进行,即使得盐膜重新增厚。虽然蚀孔内总平均电流密度基本不变,但在微观上盐膜的局部电流始终在变化,尤其是微孔处局部电流密度变化非常剧烈。在大的极化电流下($500\text{mA}/\text{cm}^2$),盐膜微孔处的

电流密度随之变大,局部盐膜增厚速度也变快,盐膜整体达到 E_{cr} 的时间则缩短,换言之,盐膜击破周期缩短。

如果刻蚀时间只用3min,则电化学刻蚀后的Ti板会在孔隙中呈现出少量黑色的粉末状物质,将其置于上述1%HF+10% HNO_3 混合酸中浸泡1min,便可除去黑色粉末,得到图3所示的具有规则正六边形孔状结构的形貌。从500倍的SEM照片可以看出,钛表面上的一级孔已经不明显,形貌与5min时有明显不同。其表面上布满了形状规则的正六边形,钛板的有效表面积明显增大,有助于增强钛表面与其它生物材料涂层的结合力。

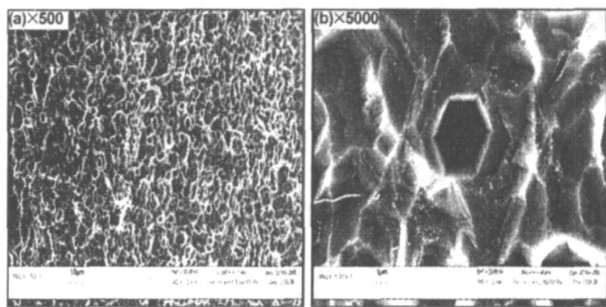


图3 电化学表面处理和混合酸浸泡后钛表面的SEM
Fig 3 SEM micrographs of Ti after electrochemical etching and $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ solution treatment

3.3 钛表面的碱刻蚀

经碱刻蚀处理后,钛表面形成了一层均匀的蓝色氧化膜,其图4表明,刻蚀后钛表面形成了孔径为100~200nm的均匀孔状结构,且孔与孔互通,呈网络状特征。这种形貌可明显增大表面积,孔与孔的互联互通有利于细胞的粘附。碱刻蚀后用 NaHCO_3 浸泡约12h,此方法可有效中和钛表面的残余碱液,使其表面接近于中性,再用去离子水煮沸1h,可除去表面附着的无机盐沉淀,否则,在钛表面会形成大片的絮状无机盐,这些无机盐会严重影响钛板的导电性以及继续电沉积生物涂层的效果。

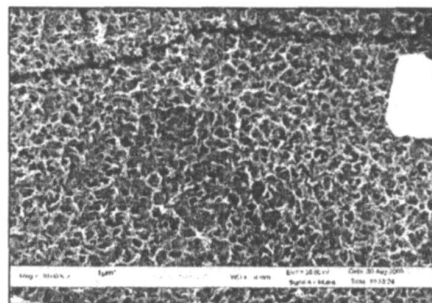


图4 钛表面碱刻蚀SEM图($\times 10000$)

Fig 4 SEM micrograph of Ti after basic etching($\times 10000$)

钛基体在常温空气下表面生成一层非常致密的氧化膜,这层薄膜可以防止氧向内进一步扩散,一般认为这样表面的二氧化钛钝化层与浓度较大的强碱 NaOH 、 KOH 等反应可以生成一层水凝胶层,表面水凝胶层具有一定的生物活性,能促进细胞在种植体表面上的粘附与生长。

4 结 论

发展了处理钛表面的电化学刻蚀技术。结果表明, 经刻蚀后可获得具有二级粗糙化的钛表面形貌, 有利于提高其生物活性。而且, 对刻蚀后的表面进行后处理, 得到具有规则的正六边形的孔状结构, 同样有效地增大了钛的比表面积, 可提高钛基体与其它材料的结合力, 有利于在其表面制备复合生物材料。

建立钛表面碱刻蚀技术。经碱处理后, 钛表面形成网格状纳米级微孔, 可明显增大比表面积, 并且在钛表面形成较厚和稳定的微孔氧化钛膜层, 这种水凝胶层有利于细胞的粘附和生长。

参考文献:

[1] Hench L L. [J]. *Biomaterials*, 1998, 19(16): 1419-1423.

Effect of the etching treatments on titanium surface morphology

ZHANG Ya-fei, WANG Hui, DU Rong-gui, LIN Chang-jian

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In this work, the techniques of the electrochemical etching and the chemical etching have been developed for the titanium surface modification. The etched titanium surfaces were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results indicated that microporous microstructures were formed on the titanium surfaces, which was beneficial for increasing the adhesion strength between the titanium surface and other biomaterial coatings.

Key words: titanium; surface treatment; electrochemical etching; chemical etching; surface morphology

(上接第 982 页)

- [2] Li Yongxiang, Hagen J, Schaffrath W. [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1999, 56: 167-174.
- [3] 赵 丽, 余家国, 等. [J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(1): 5.
- [4] 张伟进, 贺蕴秋, 漆 强. [J]. *功能材料*, 2005, 36(10): 1590-1595.
- [5] Kavan L, Rathousky J, Gr tzel M. [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 44-45: 653-659.

- [2] 吴进明, 都留宽治, 早川聪, 等. [J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(7): 692-697.
- [3] Abron A, Hopfensperger M, Thompson J, et al. [J]. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 2001, 85(1): 40-46.
- [4] Gasparini D, Guerrro C, Gorustovich A, et al. [J]. *J Dental Research*, 2002, 81(B): B29-B29.
- [5] Sharma A K, Bhjaraj H. [J]. *Metal Finishing*, 1992, 90(7): 23-26.
- [6] Vanzillotta P S, Sader M S, Bastos I N, et al. [J]. *Dental Materials*, 2006, 22(3): 275-282.
- [7] 李德华, 刘宝林, 宋应亮, 等. [J]. *中华口腔医学杂志*, 2003, 38(4): 254-257.
- [8] 张振邦, 火时中, 崔宝玉. [J]. *大连理工大学学报*, 1998, 38(5): 595-616.

- [6] 胡行方, 快素兰, 于 云, 等. [J]. *无机材料学报*, 2005, 20(11): 1463-1467.
- [7] 郑 忠. *胶体科学导论*[M]. 北京: 高等教育出版社, 1989. 475.
- [8] 李 玲. *表面活性剂与纳米技术*[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 70.
- [9] Wang Xun, Zhuang Jing, Peng Qing, et al. [J]. *Nature*, 2005, 437(9): 121-124.

Preparation of titanic oxide mesoporous thin film by micro-emulsion with five components

TANG Xiao¹, QIAN Jue-shi¹, HUANG Jia-mu¹, WANG Zhi²,
WANG Hua², ZHU Xiao-hong¹, FENG Qing³

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China;

3. College of Physics & Information Technology, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract: Synthesizing multilayer mesoporous thin film with uniform particles is optimal approach to obtain titanic oxide mesoporous thin film with high specific surface area. The uniform nano-sized titanic oxide mesoporous thin film which can be coated repeatedly was prepared by adding tetrahydrofuran which acts as dispersant to micro-emulsion system consisting of water, cyclohexane, hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) and butyl alcohol. The observations of thermal field-emission scanning electron microscopy show that titanic oxide are perfect spherical particles with sizes of 18 to 30nm, and never cracking and flaking off even after ten times re-coating when the thickness reaches 130 μ m.

Key words: micro-emulsion; mesoporous thin film; titanic oxide; tetrahydrofuran; dispersant