

# 热处理温度对钛表面微纳米分级多孔膜结构特征影响规律

王晓岚<sup>1</sup>, 宁成云<sup>1</sup>, 谭帼馨<sup>2</sup>, 于鹏<sup>1</sup>, 钟梅玲<sup>1</sup>, 李英<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学, 广东 广州 510641)

(2. 广东工业大学, 广东 广州 510006)

**摘要:** 采用碱液处理医用钛表面制备出微纳米分级多孔结构膜层, 通过酸处理以及不同温度热处理对微纳米分级多孔膜改性以提高其生物活性。利用 SEM、EDS 和 XRD 分析钛表面微纳米分级多孔膜的形貌、化学组成和物相组成, 探讨热处理温度对钛表面微纳米分级多孔膜结构特征的影响规律。结果表明, 当热处理温度低于 750 °C 时, 样品表面的微纳米分级多孔膜层形貌特征保持不变; 当热处理温度为 550 °C 时, 钛表面微纳米分级多孔膜物相主要是结晶良好的锐钛矿型二氧化钛, 具有良好的生物活性。

**关键词:** 微纳米分级多孔膜; 热处理; 碱处理; 钛; 生物活性

中图分类号: TG146.2\*3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)06-1527-04

钛及其合金由于具有良好的生物相容性及抗腐蚀性, 在临床口腔种植及骨替代方面得到广泛应用。但是钛及其合金属于生物惰性材料, 与骨之间仅为机械嵌连性结合, 而非强有力的骨性结合<sup>[1-3]</sup>; 另一方面<sup>[4]</sup>, 钛及其合金的弹性模量远高于自然骨, 植入后容易引起应力屏蔽, 使得植入物松动、脱落, 导致植入物失效。因此对钛及其合金进行表面改性, 使其具有优异的生物相容性和生物活性成为目前研究的热点<sup>[5,6]</sup>。有研究表明<sup>[7-10]</sup>, 微纳米分级多孔结构有与自然骨类似的分级多孔结构, 其表面反应活性高、吸附能力强, 有利于羟基磷灰石的形核和蛋白质吸附, 对成骨细胞的生长也有促进作用。Takemoto Mitsuru 等<sup>[11,12]</sup>发现医用钛经碱液处理和酸处理所制备的多孔膜呈现良好的骨传导性和骨诱导性。有研究证明<sup>[13-15]</sup>, 锐钛矿型二氧化钛能够诱导羟基磷灰石的形成, 促进成骨细胞的粘附、增殖、分化, 增强基因的表达, 可见锐钛矿型二氧化钛具有良好的生物活性。因此, 控制钛表面多孔膜的微纳米分级结构和相组成, 对钛表面的生物活性具有非常关键的调控作用。

本实验通过 NaOH 处理医用钛表面制备微纳米分级多孔结构膜层, 并进一步利用酸处理以及不同温度热处理对样品微纳米分级多孔膜进行改性。通过 SEM、EDS 和 XRD 对样品表面微纳米分级多孔膜层

的形貌特征、化学组成及物相组成进行分析, 并探讨钛表面微纳米分级多孔膜的物相转变机理。

## 1 实验

选用医用纯钛片(纯度≥99.9%, 宝鸡市启辰新材料科技有限公司, 尺寸 30 mm ×30 mm×0.2 mm), 分别用无水乙醇、丙酮、去离子水超声清洗钛片表面, 用 0.254 mol/L HNO<sub>3</sub> 和 0.54 mol/L HF 混合液(体积比 1:1) 进行化学抛光 2 min, 再用去离子水冲洗烘干备用。将预处理的钛片放于 5 mol/L NaOH 溶液中, 在 80 °C 下保温处理 48 h, 取出后用去离子水清洗烘干, 再浸于 50 mmol/L 的 HCl 溶液中反应 24 h, 最后用去离子水清洗烘干待用。将试样放于烧结炉中, 分别在 450, 550, 650, 750 °C 条件下进行热处理, 热处理时升温速率为 5 °C/min, 在最高温度处保温 2 h, 自然降温至室温后, 取出样品清洗待用。

采用扫描电子显微镜(SEM, 型号 FEI: Nova NanoSEM430, 荷兰) 随机选择不同区域观察钛表面微纳米分级多孔膜层的微观形貌、采用能谱仪(EDS, INCA X-act, Oxford) 测试分析样品表面元素组成。利用 X 射线衍射仪(XRD, 型号: D8 ADVANCE, 德国, 步长 0.04 °; 扫描范围 10°~90°; 扫描速度 0.2 s/step) 分析钛表面微纳米分级多孔膜的物相组成。

收稿日期: 2014-06-14

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB619100); 国家自然科学基金项目(51372087, 51072057)

作者简介: 王晓岚, 女, 1987年生, 硕士生, 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641, E-mail: imcyning@scut.edu.cn

## 2 结果与讨论

### 2.1 NaOH 和 NaOH-HCl 处理钛片的表面形貌和化学元素分析

图 1 为 NaOH 和 NaOH-HCl 处理钛片表面膜层的 SEM 形貌和 EDS 能谱。由图 1a 的 SEM 照片可以看出, 经过 NaOH 处理的钛片, 其表面是由纳米条状结构相互缠绕组成的微纳米分级多孔膜层。由图 1a 对应的 EDS 结果 1c 可以看出, 碱液处理钛片表面除了含有钛、氧元素, 还存在原子分数为 12% 的钠元素。图 1b 为碱液处理钛片再用酸处理的 SEM 照片, 结果显示样品表面形貌跟图 1a 的样品表面形貌相同, 说明酸处理不改变钛表面的微纳米分级多孔膜形貌特征<sup>[12]</sup>。从图 1b 对应 EDS 能谱 1d 结果可以看出, NaOH-HCl 处理钛片表面不含钠元素, 说明盐酸中的氢离子与钠的化合物反应将钠离子溶出。

### 2.2 NaOH 和 NaOH-HCl 处理钛片的表面物相分析

图 2 为 NaOH 和 NaOH-HCl 处理钛片表面微纳米分级多孔膜的 XRD 图谱。由 Jade 5.0 软件分析图 2 中 a 得出, 在  $2\theta$  角为  $25.1^\circ$ ;  $28.6^\circ$  和  $48.3^\circ$  时的衍射峰为钛酸氢钠 ( $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) 的特征峰<sup>[16]</sup>, 钛酸氢钠的存在是因为钛与碱发生化学反应所致。钛峰的存在是由于多孔膜层较薄, 从而收集的衍射谱中包含了钛基底的衍射线所致。由 Jade 5.0 软件分析图 2 中 b 得出, 在  $2\theta$  角为  $24.8^\circ$  和  $48.6^\circ$  时的衍射峰为钛酸 ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) 的特征峰<sup>[16,17]</sup>。钛酸的存在是因为盐酸中的氢离子将钛酸氢钠的钠离子置换溶出所致, 这与图 1b 的 EDS 能谱结果一致。

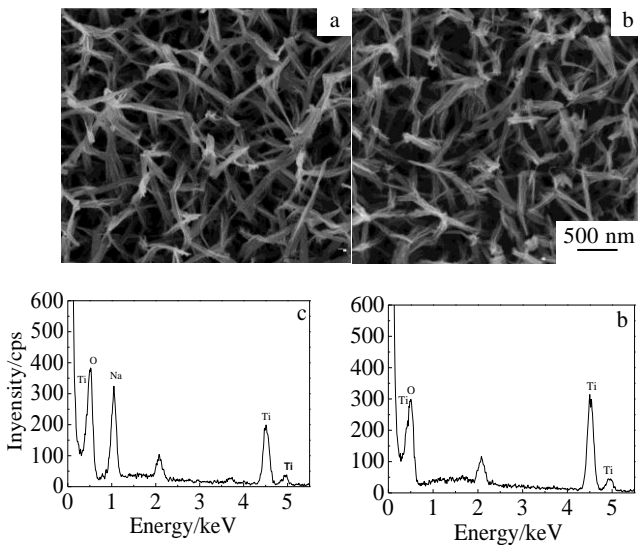


图 1 NaOH 和 NaOH-HCl 处理钛片的 SEM 照片和 EDS 能谱  
Fig.1 SEM images (a, b) and EDS spectra (c, d) of surface of Ti metals after NaOH (a, c) and NaOH-HCl (b, d) treatments

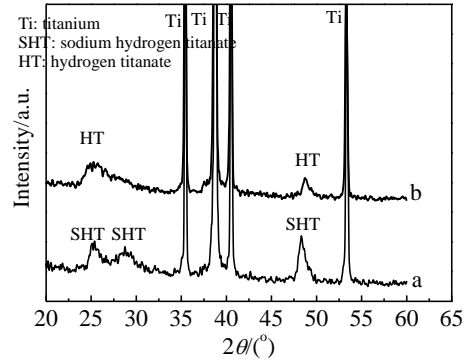


图 2 NaOH 和 NaOH-HCl 处理钛片的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of surface of Ti metals after NaOH (a) and NaOH-HCl (b) treatments

有文献报道<sup>[11, 12]</sup>, 对碱液处理的钛片进行特定浓度的酸处理, 可以提高钛表面的生物活性, 制备具有骨诱导性的钛基植入材料。综合分析图 1 和图 2 的结果得出, 酸处理不改变碱液处理样品表面的微纳米分级多孔形貌特征, 只改变钛表面膜层的化学组成和物相组成。所以, 酸处理在不改变碱处理钛表面微纳米分级多孔形貌的条件下, 提高了钛表面的生物活性。

### 2.3 NaOH-HCl 处理钛片在不同温度热处理条件下的表面形貌

图 3 为 NaOH-HCl 处理钛片在不同温度热处理条件下的 SEM 照片。由图 3 可以看出, 当热处理温度为  $450^\circ\text{C}$  或  $550^\circ\text{C}$  时, 钛片表面是由纳米条缠绕而成的分级多孔膜层, 与图 1 的钛表面微纳米分级多孔膜层的形貌相同。当热处理温度继续上升为  $650^\circ\text{C}$  时, 钛片表面微纳米分级多孔膜的纳米条中间和边缘出现裂纹, 部分已经穿孔, 导致微纳米分级多孔结构疏松。而当热处理温度为  $750^\circ\text{C}$  时, 样品表面多孔膜层纳米条数量明显减少, 并出现裸露的钛纳米台阶结构。结果表明,  $750^\circ\text{C}$  的热处理破坏了钛表面的微纳米分级多孔膜结构。

### 2.4 NaOH-HCl 处理钛片在不同温度热处理条件下的物相分析

图 4 是 NaOH-HCl 处理钛片在不同温度热处理条件下的 XRD 图谱。由 Jade 5.0 软件分析经过  $450^\circ\text{C}$  热处理后的 XRD 图谱, 在  $2\theta$  角为  $25.6^\circ$  和  $48.3^\circ$  时可观察到锐钛矿型二氧化钛的特征衍射峰<sup>[3]</sup>, 说明钛酸相经热处理后分解为二氧化钛的物相。当热处理温度为  $550^\circ\text{C}$  时, 在  $2\theta$  角为  $25.6^\circ$  和  $48.3^\circ$  时可观察到锐钛矿型二氧化钛的特征衍射峰<sup>[3]</sup>, 其 XRD 的特征衍射峰位置与  $450^\circ\text{C}$  的谱峰位置一致, 但  $550^\circ\text{C}$  时的锐钛矿型二氧化钛衍射峰更尖锐, 说明当热处理温度为  $550^\circ\text{C}$

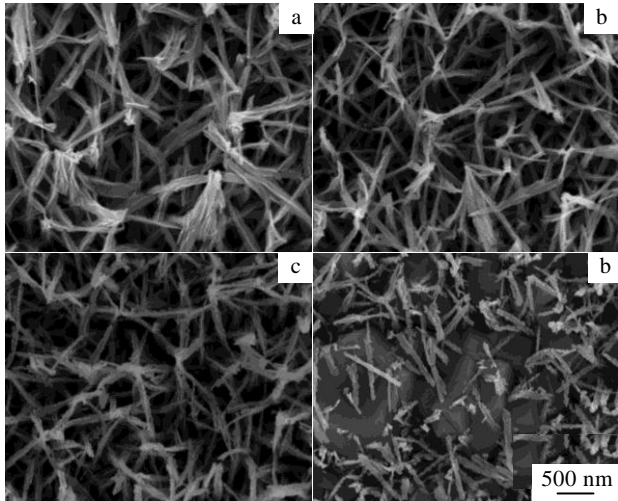


图 3 NaOH-HCl 处理钛片在不同温度热处理条件下的 SEM 照片  
Fig.3 SEM images of surface of Ti metals after NaOH-HCl treatments at different temperatures: (a) 450 °C, (b) 550 °C, (c) 650 °C, and (d) 750 °C

时，锐钛矿型二氧化钛的结晶度更好。当热处理温度继续升高为 650 °C 时，由 Jade 5.0 分析软件得出，在 2θ 角为 25.6° 和 48.3° 时为锐钛矿型二氧化钛的特征衍射峰，在 2θ 角为 27.6°、36.3°、54.6° 和 56.7° 时为金红石型二氧化钛的特征衍射峰<sup>[17]</sup>。说明在 650 °C 的热处理条件下，钛表面分级多孔膜物相是锐钛矿型和金红石型二氧化钛的混合相。当热处理温度为 750 °C 时，由 Jade 5.0 分析软件得出，钛表面多孔膜的物相主要是金红石型二氧化钛<sup>[3]</sup>。

有文献报道<sup>[13-15]</sup>，锐钛矿型二氧化钛浸于模拟体液中，易诱导羟基磷灰石的结晶和生长，形成类骨磷灰石。而且锐钛矿型二氧化钛能促进成骨细胞的粘附、增殖、分化，增强基因的表达，可见锐钛矿型二氧化钛具有良好的生物活性。

从上述分析结果可知，热处理温度在 550 °C 时，锐钛矿型二氧化钛的结晶度最好。结合图 3 酸碱处理钛表面形貌分析的结果得出，当热处理温度在 450 或 550 °C 时，钛表面微纳米分级多孔膜形貌不改变。所以，当热处理温度为 550 °C 时，不仅保留了钛表面微纳米分级多孔膜形貌特征，还提高了钛基植入材料的生物活性。

### 2.5 钛表面微纳米分级多孔膜物相转变机理探讨

分析以上结果表明，钛表面微纳米分级多孔膜形貌和成分的改变是因为碱液处理、酸处理以及不同温度热处理使钛表面发生了一系列的化学反应。碱处理的机理最早是由日本京都大学的 Kokubo<sup>[18]</sup>等提出，

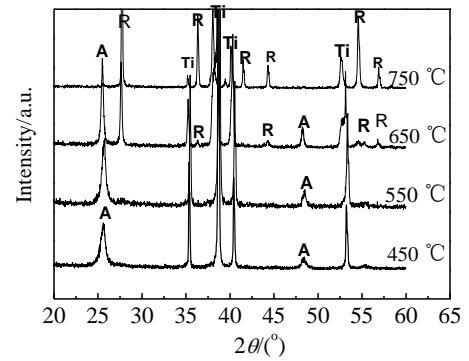
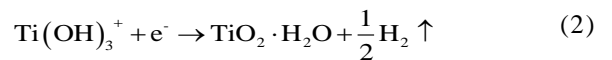
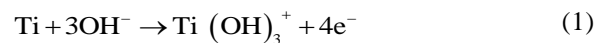


图 4 不同热处理温度下 NaOH-HCl 处理钛片的 XRD 图谱  
Fig.4 XRD patterns of surface of Ti metals after NaOH-HCl treatments at different temperatures (Ti: titanium; A: anatase ; R: rutile)

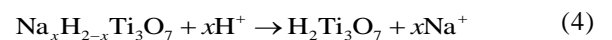
此后研究人员进一步探究了相关机理<sup>[16-17]</sup>，本研究根据实验结果对钛表面微纳米分级多孔膜的物相转变机理进行了如下探讨：

首先，预处理的钛片浸于特定温度和浓度的碱溶液中，钛片和溶液中的氢氧根离子发生如下反应<sup>[18]</sup>：



生成的  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  继续跟碱液发生如下反应<sup>[16,17]</sup>：  
$$3\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + x\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7 + (x+2)\text{H}_2\text{O} \quad (3)$$

生成的钛酸氢钠相与图 1a 的 EDS 能谱显示钛表面存在钠元素的结果相符，且与图 2a 的 XRD 图谱显示钛表面存在钛酸氢钠相的结果一致<sup>[16]</sup>。然后将钛片浸于特定浓度的酸液中反应 24 h，发生如下反应<sup>[16, 17]</sup>：



用去离子水清洗钛片后，钠离子被移除，膜层上剩下的主要是钛酸的物相  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ，这与图 2b 的 XRD 图谱分析结果一致。最后进行不同温度下的热处理，发生如下反应<sup>[16,17]</sup>：



热处理后，钛表面微纳米分级多孔膜的钛酸相转化为二氧化钛的物相，这与图 4 的 XRD 谱图分析结果一致。当热处理温度为 450 或 550 °C 时，钛表面微纳米分级多孔膜物相主要是锐钛矿型二氧化钛；当热处理温度为 650 °C 时，钛表面微纳米多孔膜物相主要是锐钛矿型和金红石型二氧化钛的混合物相；当热处理温度为 750 °C 时，钛表面微纳米多孔膜物相主要是金红石型二氧化钛。

### 3 结 论

1) 采用氢氧化钠溶液处理医用钛表面制备微纳米分级多孔结构膜层, 利用酸处理对钛表面膜层进行改性, 酸处理在保留钛表面微纳米分级多孔膜形貌特征的同时, 将钛酸氢钠相转变为钛酸相。

2) 利用不同温度的热处理对钛表面膜层进行进一步的改性, 在热处理温度低于 750 °C 时, 不仅保留钛表面微纳米分级多孔膜形貌特征, 而且将钛酸相转变为不同晶型的二氧化钛相。

3) 当热处理温度为 550 °C 时, 钛表面多孔膜物相是结晶良好的锐钛矿型二氧化钛。而锐钛矿型二氧化钛具有良好的生物活性, 所以经过酸碱处理和 550 °C 热处理的医用纯钛有望成为生物活性良好的钛基植入材料。

#### 参考文献 Reference

- [1] Liu Xuanyong(刘宣勇). *Biomedical Titanium Material and Its Surface Modification*(生物医用钛材料及其表面改性)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 153
- [2] Ugo Ripamonti, Laura C Roden, Louise F Renton. *Biomaterials*[J], 2012, 33: 3813
- [3] Wang Xiaohong(王小红), Cao Yang(曹 阳). *Functional Materials*(功能材料)[J], 2013, 44(2): 275
- [4] Liu Bangding(刘邦定). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: Four Military Medical University, 2012
- [5] Ge Yongmei(葛永梅), Ning Chengyun(宁成云). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(2): 221
- [6] Zhang Lin(张 林), Tan Guoxin(谭帼馨). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 1985
- [7] Peng Wanting, Qiao Zhongmin *et al.* *Journal of Materials Chemistry B*[J], 2013(1): 3506
- [8] Rowena McBeath, Dana M Pirone, Celeste M Nelson *et al.* *Cell*[J], 2004(6): 483
- [9] Zhang Huaifa(张怀法), Zhao Chaoyong(赵朝勇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(8): 1488
- [10] Lai Min, Cai Kaiyong, Hu Yan *et al.* *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* [J], 2012, 97: 211
- [11] Takemoto Mitsuru, Fujibayashi Shunshuke, Neo Mashashi *et al.* *Biomaterials*[J], 2005, 26: 6014
- [12] Takemoto Mitsuru, Fujibayashi Shunshuke, Neo Mashashi *et al.* *Biomaterials*[J], 2006, 27: 2682
- [13] Laleh M, Farzad Kargar. *Materials Letters*[J], 2011, 65: 2295
- [14] Yu Weiqiang, Jiang Xingquan, Zhang Fuqiang *et al.* *Journal of Biomedical Materials Research Part A*[J], 2010, 94A(4): 1012
- [15] Yang Xiaofeng, Chen Yao, Yang Fan *et al.* *Dental Materials* [J], 2009, 25: 473
- [16] Sun Xiaoming, Li Yadong. *Chem Eur J*[J], 2003, 9: 2229
- [17] Deepak K. Pattanayak *et al.* *J Mater Sci Mater Med* [J], 2009, 20: 2401
- [18] Hyun Min Kim, Fumiaki Miyaji, Tadashi Kokubo *et al.* *Journal of Biomedical Materials Research*[J], 1996, 32: 409

## Effect of Different Heat Treatment Temperatures on Micro/Nano Grade Porous Structure Films of Treated Titanium Metal

Wang Xiaolan<sup>1</sup>, Ning Chengyun<sup>1</sup>, Tan Guoxin<sup>2</sup>, Yu Peng<sup>1</sup>, Zhong Meiling<sup>1</sup>, Li Ying<sup>1</sup>

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(2. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Three dimensional micro/nano porous films on medical titanium surface were prepared by NaOH treatment. Then acid treatment and the heat treatment were carried out to improve the biological activity of the micro/nano porous films. The morphology and the phase composition of the micro/nano porous films were analyzed by SEM, EDS and XRD. And the effect of heat treatments at different temperatures on micro/nano porous structure films of treated titanium was investigated. The results indicate that the acid treatment and the heat treatment do not change surface micro/nano porous morphology of samples, when the heat treatment temperature is lower than 750 °C. In addition, when the heat treatment temperature is 550 °C, the surface phase composition of the prepared micro/nano porous films is mainly well-crystallized anatase, which has a good biological activity.

**Key words:** micro/nano grade porous film; heat treatment; alkali treatment; titanium; biological activity

Corresponding author: Ning Chengyun, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China, E-mail: imcyning@scut.edu.cn