

文章编号: 1001-3849(2005)03-0011-04

# 医用钛合金的复合氧化工艺

韩萍, 万怡灶, 王玉林, 黄远

(天津大学 复合材料研究所, 天津 300072)

**摘要:** 采用阳极氧化与热氧化相结合的复合氧化方法对医用钛合金进行氧化处理, 研究了溶液组成及后处理工艺对表面形貌及耐蚀性的影响。采用扫描电子显微镜对膜层进行了形貌分析, 并对氧化处理前后样品的耐磨性和耐蚀性进行了测试分析。试验结果表明, 复合处理工艺大大提高了医用钛合金的耐蚀性和耐磨性。

**关键词:** 医用钛合金; 复合氧化; 后处理

**中图分类号:** TG174.451 **文献标识码:** A

## Composite Oxidization Process of Biomedical Titanium Alloys

HAN Ping, WAN Yi-zao, WANG Yu-lin, HUANG Yuan

(Composite Material Graduate School, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract** Oxidization treatment of biomedical titanium alloys was carried out by a composite process (anodic oxidization+ thermal oxidization). Effects of solution composition and post-treatment on the surface profile and corrosion resistance were investigated. SEM (scanning electronic microscope) was adopted to observe the morphologies of the oxidized alloys. The wear resistance and corrosion resistance property were assessed. The results showed that the post-treatment greatly improved the corrosion and wear resistances of biomedical titanium alloys.

**Keywords** biomedical titanium alloys; compound oxidation; post-treatment

### 引言

由于钛密度小、强度高、化学性能稳定、耐腐蚀, 20世纪 80年代以来, 钛材开始应用于可摘局部义齿制作, 在临床应用中日趋完善<sup>[1]</sup>。钛及钛合金因具有优良的生物相容性而被用于医疗领域, 其优良的生物相容性是源于表面的致密氧化膜<sup>[2]</sup>。钛一旦暴露于空气中就能迅速形成一层致密的氧化膜保护层, 其厚度为 2~60 nm<sup>[3,4]</sup>。氧化膜具有两大功能<sup>[1]</sup>: 1) 阻止钛基体金属向体液环境释放金属离子; 2) 氧化层的结构及水化特性使之暴露于体液发生水化, 促进特异蛋白质在表面吸附, 从而形成骨整合。

然而, 在空气中自然形成的氧化膜由于膜层不稳定和厚度太薄等不十分令人满意。为了改善膜层的性能, 要对钛合金进行表面改性。表面改性的方法很多, 阳极氧化是最常用的一种方法<sup>[5]</sup>。

阳极氧化法作为钛的着色方法之一, 从色彩的种类、高彩色度及色泽控制角度看, 阳极氧化法最具有美学价值<sup>[6,7]</sup>。通过阳极氧化着色所得的彩色钛, 可以得到 10种基本颜色, 着色种类多。从性能角度看, 硬度和耐腐蚀性增强, 但耐磨性不是很好, 膜层的结合也不是很紧密。为了进一步达到美观性和功能性的和谐统一, 在原有阳极氧化的基础上, 对工艺进行改进, 采用阳极氧化与热氧化相结合的复合氧

收稿日期: 2004-07-12

作者简介: 韩萍(1978), 女, 辽宁岫岩人, 天津大学复合材料研究所硕士研究生。

化方法,使合金表面生成一层致密的氧化膜。由此获得的氧化膜层显微硬度高,耐磨性和耐腐蚀性能有大幅度提高。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验材料

实验材料包括 Ti-6Al-4V 和 Ti-5Al-2.5 Fe 等常用的医用钛合金。

### 1.2 工艺流程

原材料检验→机械抛光→有机溶剂除油→化学除油→水洗→阳极氧化→水洗→后处理→热氧化→干燥处理

本实验采用自制电解槽,阳极采用不同形状挂具,实现小批量生产,提高了生产效率。长条状的试样采用螺旋型挂具,板状试样采用钩型挂具。阴极为不锈钢。随着实验的进行,溶液的温度、成分并不完全均匀,通过电解槽底部的搅拌子进行搅拌,及时调整补充溶液。

### 1.3 形貌分析

采用 XL30 ESEM 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察氧化膜层的表面形貌。

### 1.4 性能检测

采用 PARSTAT2263 Advanced Electrochemical System,用自己配制的 hank's 模拟体液,对耐蚀

性进行测定。在相同溶液下氧化的样品,用 MH-6 显微硬度仪测试显微硬度 (HV) 与电压的关系。参照不锈钢着色层的耐磨性测试<sup>[8]</sup>方法,用滤纸反复擦拭试样,定性测试膜层的耐磨性。

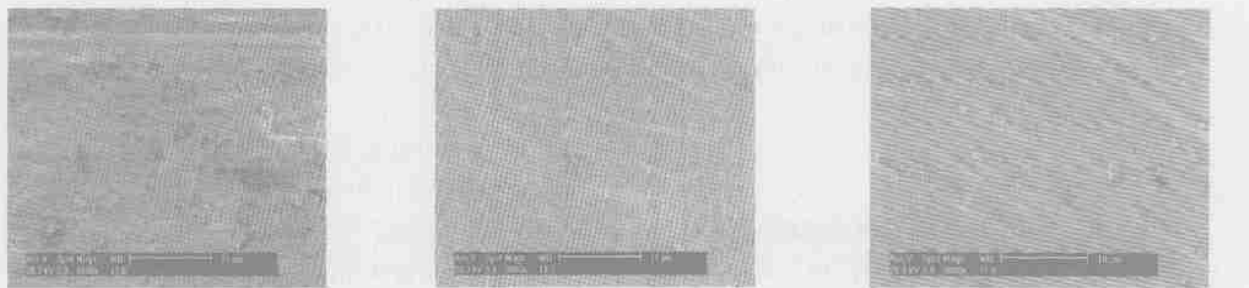
## 2 实验结果及讨论

### 2.1 阳极氧化溶液的选择

医用钛及钛合金的阳极氧化,一般选用有机溶剂,既可以减少对人体潜在的危害,又可以尽量减少某些有害离子的数量。本实验在阳极氧化常用有机溶液酒石酸的基础上,添加某种有机溶剂,在得到相同颜色的氧化膜层的同时,大大降低成本。

有机溶剂添加量不同,用肉眼观察氧化膜颜色相同,但在 SEM 下观察,其对试样的微观形貌有很大的影响,差异较大。不加有机溶剂时,表面缺陷较多,见图 1(a);加入少量有机溶剂后表面形貌有了很大改善,见图 1(b);当加入有机溶剂的质量分数 > 3% 时,表面质量反而不好,见图 1(c)。

通过大量的实验得出最佳溶液配方为:酒石酸(质量分数 7%~10%)+有机溶剂(质量分数 1%~1.5%)。同时,在实验的过程中还发现,加入适当量的特定表面活性剂,有利于消除条纹现象,改善膜层的均匀性。



(a) 10% 酒石酸

(b) 8% 酒石酸+ 1% 有机溶剂

(c) 8% 酒石酸+ 3% 有机溶剂

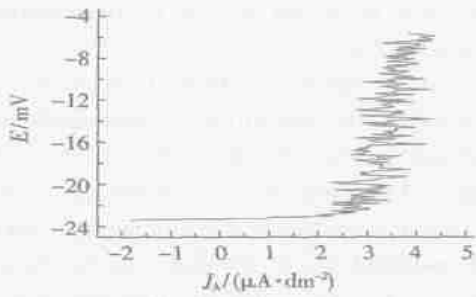
图 1 不同溶液中的阳极氧化表面形貌

### 2.2 阳极氧化后处理工艺

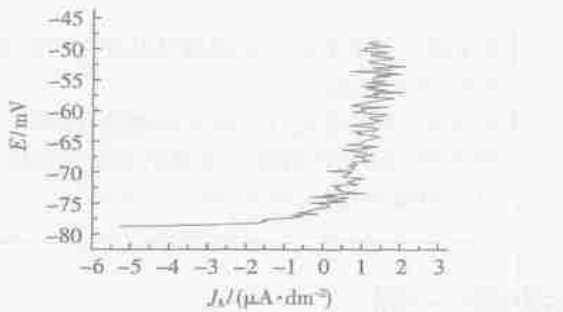
实验发现,经阳极氧化出槽的氧化膜立即清洗,吹干后,膜易被污染。污染后的膜再经水洗吹干,不能恢复原有鲜艳色彩。阳极氧化后经特殊处理,氧化膜不易被污染,能长久保持原有的鲜艳色彩。

不仅如此,在 hank's 模拟体液中,采用饱和甘汞电极,对耐蚀性的测定表明(见图 2 和表 1),经特殊后处理的膜层耐蚀性提高幅度很大。对试样进行

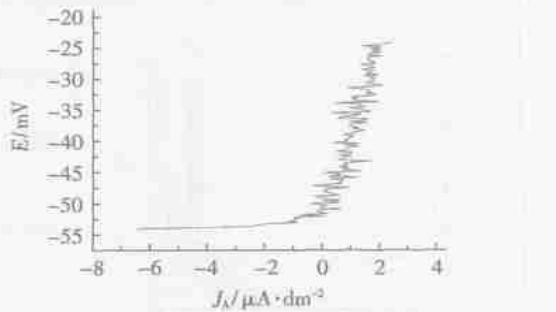
小幅度极化,采用 Powersuite 软件线性拟合得出极化电阻 ( $R_p$ )。软件分析极化曲线还可以得出腐蚀电流,如表 1 所示。经 30 min 后处理的  $R_p$  是未处理的 1.6 倍。但后处理时间过长反而会使耐蚀性显著下降。60 min 的后处理比 30 min 后处理的  $R_p$  下降了 62.5%。因此试验选用的后处理时间一般为 30 min 左右。



(a) 未经后处理



(b) 30 min后处理



(c) 60 min后处理

图 2 后处理对极化曲线的影响

表 1 后处理工艺对耐蚀性的影响

处理 方式	极化电阻 / MΩ	腐蚀电流 / μA
(a) 未处理	1.5	0.014 26
(b) 后处理 30 min	2.4	0.090 13
(c) 后处理 60 min	1.5	0.014 01

### 2.3 复合氧化工艺

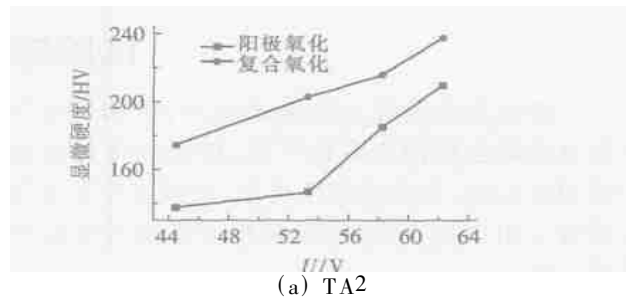
热氧化是钛及钛合金着色工艺中的一种。这种方法工艺简单,成本很低,膜和基材的结合性好,缺点是着色不均匀,再现性差,颜色变化少(仅 2~3 种)。为了弥补单独的热氧化及阳极氧化的缺点,发挥各自的优势,本实验选用阳极氧化与热氧化相结合的复合氧化工艺。

选定阳极氧化溶液:酒石酸添加适量有机溶剂;

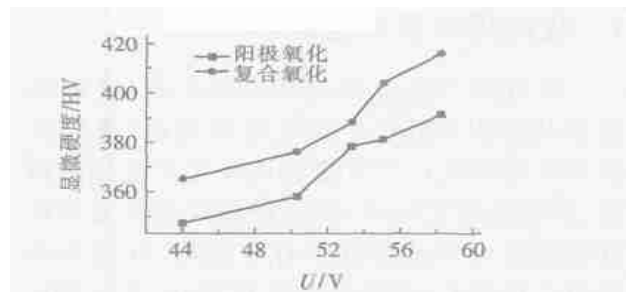
热氧化:温度 400℃,时间 45 min。金相显微镜分析发现复合氧化比单独阳极氧化工艺所得膜层颜色深,表面形貌有很大改善,缺陷明显减少,表面膜层更加致密。通过肉眼观察,膜层颜色更鲜艳。

### 2.4 氧化膜层的性能测试

医用钛合金的阳极氧化工艺为我们提供了美观性和功能性相统一的新途径,但是单独的阳极氧化工艺对氧化膜的性能改善效果不是很好。采用复合氧化工艺后某些性能提高幅度更大一些。电压是影响钛合金阳极氧化的主要因素,电压不同所得膜层厚度不同,性能也不同。图 3 (a)和 (b)分别是 TA2 和 Ti-6Al-4V 显微硬度-电压(U)的关系。由图 3 可见随着电压的增大,显微硬度逐渐增加,在任何电压下,经复合氧化工艺后显微硬度均高于单独阳极氧化。



(a) TA2



(b) Ti-6Al-4V

图 3 钛及钛合金的显微硬度-电压的关系

为了进一步证明复合氧化工艺对膜层性能的改善,参照不锈钢着色层的耐磨性测试方法<sup>[7]</sup>,采用滤纸反复擦拭。结果表明,单独阳极氧化未经后处理的试样擦拭 50 次,表面膜有脱落现象。经后处理后的膜层擦拭 200 次有脱落现象;经复合氧化工艺后,擦拭对膜层基本上没有影响,这充分说明了复合氧化工艺大幅度提高了耐磨性。

### 3 结 论

1)采用自制实验装置通过使用不同钛的挂具,可以进行小批量生产,生产效率提高。

2)采用阳极氧化与热氧化相结合的复合氧化工艺,以及阳极氧化后的特殊后处理工艺,对单独的阳极氧化工艺进行了改进。特殊后处理工艺使得试样在模拟体液中的耐蚀性提高很多,获得膜层的极化电阻是原工艺的 1.6倍左右。

3)复合氧化工艺可获得高质量的氧化膜,膜层的硬度在原有基础上提高幅度更大,耐磨性比单独阳极氧化有了很大改善。

参考文献:

[1] Mueller Hj, Giuseppetti A A, Waterstratt R M. Phosphate-bonded investment materials for titanium casting [J]. J Dent Res, 1990, 69: 367.  
 [2] Li Jianguo. Behaviour of titanium and titania-based ceramics in vitro and in vivo [J]. Biomaterials, 1993,

14(3): 229-232.  
 [3] Wisbey A, Gregson P J, Peter L M. Effect of surface treatment on the dissolution of titanium-based implant materials [J]. Biomaterials, 1991, 12(5): 470-473.  
 [4] Sundgren J E, Bodo P, Lundstrom I. Auger electron spectroscopic studies of the interface between human tissue and implants of titanium and stainless steel [J]. J Colloid Interf Sci, 1986, 110(2): 470-473.  
 [5] 戴正宏. 钛阳极氧化膜的着色研究 [J]. 材料保护, 2004, 37(3): 25-27.  
 [6] 张永德. 钛的着色工艺原理及其应用 [J]. 表面技术, 2001, 30(2): 33.  
 [7] 糜丹青. 钛的着色 [J]. 钛工业进展, 1997, (5): 16-18.  
 [8] 邓姝皓, 龚竹青, 柳勇. 不锈钢着银灰色的技术研究 [J]. 电镀与精饰, 2003, 22(2): 11-14.

### 排除镀镍溶液故障一例

镀镍溶液的纯净度要求较高,受到外来杂质污染之后即会随污染源的不同,镀出的镍层质量会有不同的反映。在排除故障当中,电镀工作者必须针对质量上出现的真实情况,慎重研究被污染起因和治理对策。

#### 1 故障现象及产生原因

镀件的大电流处泛有黑色小点(镀件的下面部位及其周边),而小电流处呈灰黑色(镀件的中心部位和深凹部位),厂方错误地认为是受到有机杂质污染,并据此进行处理,结果镀镍层仍未见好转。其实这种情况并不是溶液中有有机物,有机杂质会使镍镀层出现乌亮,结合力会明显降低。笔者根据这一情况认为有可能受到金属杂质污染,尤其是受到铅杂质的污染可能性更大。

现场镀槽是老式的铅衬里槽,液面以下部位发现附有一层黄褐色可擦去的挂霜,这挂霜无疑是铅的氧化物,还估计此铅衬里槽有可能与阳极连接过,否则不可能如此严重。后据工艺员反映:溶液抽出来后,发现有一块镍板斜倚在槽壁,上面挂的一块镍板正好触及这块镍板的腰部(如图 1)。

溶液被污染的过程是:工作时电流通过阳极板传到掉入槽底镍板,然后又把电流传到铅衬槽,此时铅衬槽成为阳极,表面受到氧化产生黄褐色的氧化

铅,其中部分铅离子进入溶液,致使溶液发生故障。

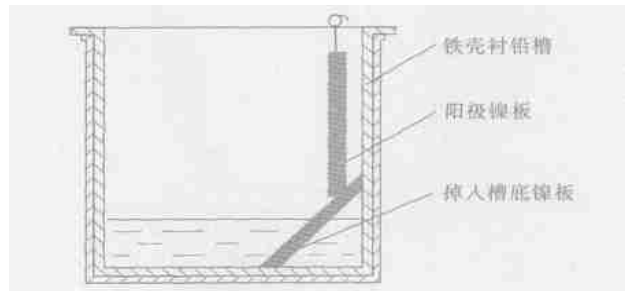


图 1 故障示意图

#### 2 处理经过

镀镍溶液受铅离子污染目前尚无更好的治理方法,一般多按电解法处理。先将溶液抽出来,把槽壁和阳极表面的氧化铅洗刷干净,然后将溶液过滤后回入槽内,以 0.1~0.2 A/dm<sup>2</sup> 的电流密度先处理 3 昼夜,第 4 天按正常工艺条件试镀并告知结果很好,至今已时隔几个月,仍效果很好。

#### 3 结 语

对电镀工艺来说,溶液的维护与保养很重要,出了故障要慎重考虑故障原因,采取相应措施,决不可盲目处理,否则必然会走弯路,造成不必要的经济损失。

郑瑞庭

(北京市 2808 信箱 18 分箱 100044)