

Study on Surface Modification of Porous NiTi Alloy Prepared by Combustion Synthesis

Qiang Li^{1,2}, Jing-yuan Yu¹, Ping Shi¹, Chun-wei Li¹, Xu-dong Sun²

¹The Key Laboratory of New Materials in Automobile of Liaoning Province, Liaoning University of Technology, Jinzhou, China, 121001

²School of Material & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, China, 110004

Email: liandqiangsy@yahoo.com.cn

Abstract: Porous NiTi alloys prepared by combustion synthesis were modified using direct current-pulse anodic oxidation technology in low temperature and deposited with HA in simulated body fluid after anodic oxidation. The effect of pulse current on the process of anodic oxidation was analyzed. The morphology, phase composition, anti-corrosion behavior and Ni release of surface film of porous NiTi alloy after anodic oxidation and HA deposition were studied. The results show uniform and porous oxidation film on the surface of porous NiTi alloy is obtained after anodic oxidation. After immersing in simulated body fluid for 15 days, the surface of the NiTi alloys with anodic oxidation is covered with a continuous HA layer about 480nm thick. The i_{corr} density of porous NiTi alloy after surface modification decreases from $12.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ to $0.12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, indicating their improved corrosion resistance after the chemical treatments. Due to the HA layer, Ni release can be significantly reduced, and biocompatibility of the porous NiTi alloys is improved.

Keywords: Porous NiTi alloy; surface modification; anodic oxidation; HA deposition, anti-corrosion behavior

燃烧合成法制备的多孔 NiTi 合金表面改性研究

李强^{1,2}, 于景媛¹, 石萍¹, 李春微¹, 孙旭东²

¹辽宁工业大学 辽宁省汽车新材料重点实验室, 辽宁, 锦州, 中国, 121001

²东北大学材料与冶金学院, 辽宁, 沈阳, 中国, 110004

Email: liandqiangsy@yahoo.com.cn

摘要: 通过低温直流-脉冲阳极氧化以及氧化后在模拟人工体液中沉积羟基磷灰石 (HA) 的方法对燃烧合成制备的多孔 NiTi 合金进行表面改性, 分析了脉冲电场对阳极氧化过程的影响, 研究了阳极氧化以及沉积 HA 后多孔 NiTi 合金表面膜层的形貌、组成、耐腐蚀性以及 Ni 离子析出行为。研究结果表明直流-脉冲阳极氧化后多孔 NiTi 合金表面形成了一层均匀的多孔氧化膜, 当在模拟人工体液中浸泡 15 天后, 氧化膜表面形成了连续的 HA 沉淀, 其膜厚在 480nm 左右。表面改性后多孔 NiTi 合金的维钝电流密度从 $12.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 $0.12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 耐腐蚀性提高, 沉积 HA 后多孔 NiTi 合金中 Ni 的释放量非常小, 增加多孔 NiTi 合金的生物相容性。

关键词: 多孔 NiTi 合金; 表面改性; 阳极氧化; 沉积 HA; 耐腐蚀性

1 引言

材料的生物相容性是生物医用材料研究领域最优先考虑的重要问题。为了确保生物相容性良好, 植入材料必须对人体无毒性、无致敏性、无刺激性和无致癌性, 对人体组织、血液和免疫等系统不产生不良反应^[1-3]。多孔 NiTi 合金不但具有致密 NiTi 合金的优异

性能 (良好的机械性能、耐腐蚀性能、高的生物相容性、独特的伪弹性和形状记忆效应等), 此外, 其多孔结构有利于人体体液的传输和骨组织的长入, 可以广泛应用于骨、关节和牙根种植体等领域^[4,5]。但是由于多孔 NiTi 合金中含有大量的 Ni (约 50at%), 植入人体后总会有微量的 Ni 离子释放到人体内, 从而存在引起过敏和致毒性的潜在副作用, 因此十分有必要对其进行表面改性。对于致密态的 NiTi 合金, 常用的表面改性方法有: 表面氧化^[6]、N 离子注入^[7]、表面化学处理^[8]和激光表面改性^[9]等。但是, 对于多孔 NiTi 合

基金项目: 长江学者和创新团队发展计划资助 (IRT0713); 辽宁省汽车新材料重点实验室开放课题资助项目

作者简介: 李强 (1976-), 男 (汉), 辽宁沈阳人, 副教授, 博士, 主要从事生物医用材料研究

金, 由于其独特的孔隙结构, 这些方法很难完全适用。本文拟采用低温直流-脉冲阳极氧化和沉积羟基磷灰石(HA)的方法对多孔 NiTi 合金进行改性。阳极氧化可以在多孔 NiTi 合金表面和孔壁形成一层较厚且均匀的多孔 TiO_2 膜, 氧化膜的多孔结构有利于后续 HA 的沉积, 最终在多孔 NiTi 合金表面形成 TiO_2 -HA 复合涂层。这样不但有利于提高多孔 NiTi 合金的耐腐蚀性能, 抑制 Ni 离子溶出, 还使其具有良好的生物活性。

2 实验

本文以燃烧合成法(采用热爆反应模式)制备的多孔 NiTi 形状记忆合金为主要原料, (工艺: 生坯密度 50%, Ti 粉粒度 $44\mu\text{m}$, Ni 粉 $1-2\mu\text{m}$, 升温速率 $15^\circ\text{C}/\text{min}$, 950°C 进行热爆反应, 反应产物孔隙度 $P=55.3\%$, 其显微组织如图 1 所示) 对其进行表面改性处理。实验过程如下: 将已制备好的样品切成 $22\text{mm}\times 19\text{mm}\times 2\text{mm}$ 的薄片, 经 100#至 1000#水砂纸逐级打磨、抛光后, 水洗、酸洗处理, 然后在酸性电解液中进行阳极氧化。电解液的组成如下: 硫酸 200ml/L、磷酸 20ml/L、甘油适量; 电解液温度为 $-5\sim 0^\circ\text{C}$; 电解电流的施加方式为直流-脉冲(直流 3A, 脉冲 6A, 主脉冲宽度: 0.3s, 副脉冲宽度: 0.1s, 频率: 1Hz) 和直流(直流 6A) 两种。阳极氧化时间为 20min。阳极氧化后的样品在 37°C 模拟人工体液中分别浸泡 7 天和 15 天, 观察羟基磷灰石在试样表面的沉积情况。表面改性后样品表面膜层的微观形貌通过 SSX-550 扫描电镜进行观察, 其组成元素的化学结合状态通过 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪器进行分析(采用 Mg 靶 $\text{K}\alpha\text{X}$ 射线源, 靶功率为 150W, 通能 PE 为 50.0eV, 样品室和分析室真空度为 $2.0\times 10^{-8}\text{pa}$)。表面改性前后样品的电化学腐蚀行为通过华中科技大学生产的 CS300U 型电化学工作站对进行研究, 并采用日立 Z2000 原子吸收光谱仪测量表面改性前后样品在模拟人工体液中浸泡 15 天后溶液中 Ni 离子的溶出量。

3 实验结果与讨论

3.1 电解电流对多孔 NiTi 合金阳极氧化的影响

为了研究电解电流施加方式对阳极氧化的影响。本文将直流(DC) 3A、脉冲(PC) 6A 和直流(DC) 6A 下阳极氧化所得到的电压-时间曲线作对比(如图 2 所示)。

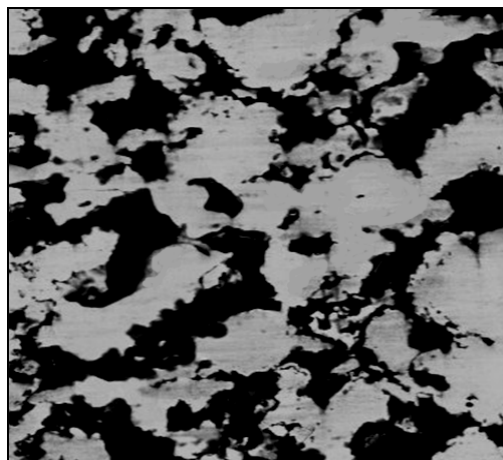


Figure 1. BSE images of porous NiTi alloy prepared by combustion synthesis

图 1 燃烧合成法制备的多孔 NiTi 合金的显微组织照片(BSE)

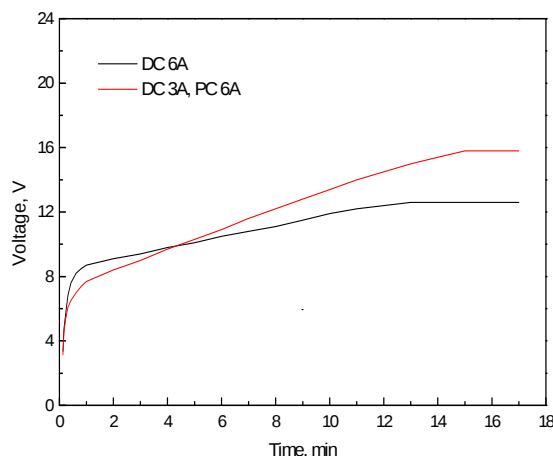


Figure 2. Voltage vs time of anodic oxidation at different electrolyte current

图 2 不同电解电流下阳极氧化的电压-时间曲线

由图 2 可知, 两条曲线都经历了反应初期电压迅速上升, 之后缓慢增加, 最后保持稳定的过程。只是在直流 6A 时, 阳极氧化样品达到稳定电压的时间和稳定电压值均低于直流 3A、脉冲 6A。这是因为在持续高电解电流下, 阳极氧化反应释放大量的热, 热量在膜层表面富集, 引起电阻增大, 局部电压加大。过高的电压会击穿氧化膜层表面, 产生“烧蚀”现象, 而电解液中的硫酸会介入“烧蚀”区的孔洞内溶解膜层。同时由于热量增加, 氧化液温度升高, 加速硫酸对膜层的溶解, 特别是在大电流条件下氧化, 热量更

多,膜层增厚更困难。但是,当脉冲电源引入后,使膜层获得高厚度的温度区间向高温推移。阳极氧化时,大脉冲电流只在非常短的时间内通过,在这段很短的时间内大电流促进了氧化膜的快速生长。在膜层过热前,阳极电流迅速跌落,脉冲休止期间有利于热量的散失。因此,脉冲氧化巧妙的越过了“氧化—焦化”临界值,使氧化膜避免了“烧蚀”现象的产生,氧化后试样表面的氧化膜较厚,氧化电压相对较高。

3.2 多孔 NiTi 合金表面改性后膜层显微组织分析

图 3 是燃烧合成法制备的多孔 NiTi 合金在不同电解电流下阳极氧化后表面膜层的显微组织照片。

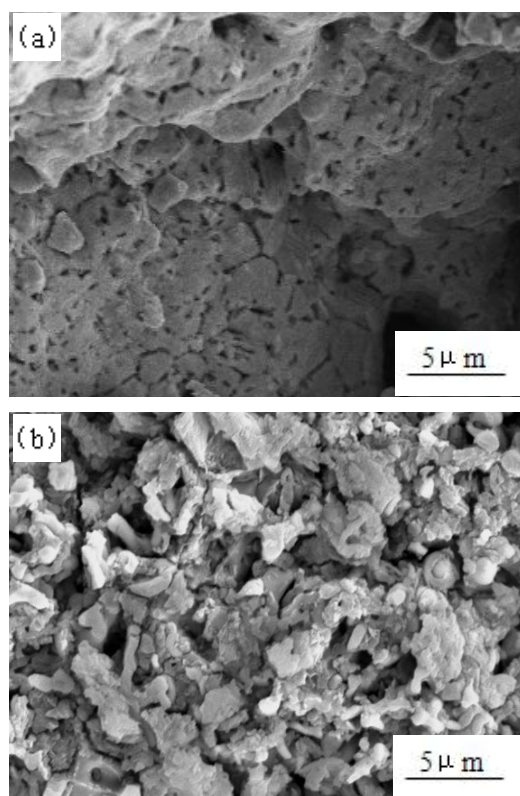


Figure 3. SEM images of porous NiTi alloys after anodic oxidation at different electrolyte current

(a) DC 3A, PC 6A; (b) DC 6A

图 3 不同电解电流阳极氧化后多孔 NiTi 合金的显微组织 (SEM)

(a) 直流 3A, 脉冲 6A; (b) 直流 6A

由图 3 (a) 可知,在直流 3A,脉冲 6A 下,多孔 NiTi 合金表面形成了一层均匀的多孔氧化膜,这种多孔结构在模拟人体液中有利于 HA 的形核和生长。

在图 3 (b) 中,氧化膜出现部分溶解现象,膜层变得不连续。这是因为在直流 6A 这样持续高的电解电流下,阳极反应放出大量的热,膜层表面会出现烧蚀现象,同时高温下,硫酸的溶解能力增强,对膜层的溶解更严重,这导致最终膜层的耐腐蚀性能降低。

将直流 3A、脉冲 6A 下阳极氧化的多孔 NiTi 合金在模拟人工体液中浸泡 7 天和 15 天沉积 HA,其表面膜层的显微组织照片如图 4 所示。由图 4 (a) 可知,在模拟体液浸泡 7 天后,样品表面已经形成了 HA 涂层,但是 HA 涂层不够连续,有些地方的膜层较厚,有些地方刚开始有一些 HA 的沉淀,浸泡 15 天后(图 4b),样品表面已经形成了一层很厚而且均匀连续的 HA 涂层。

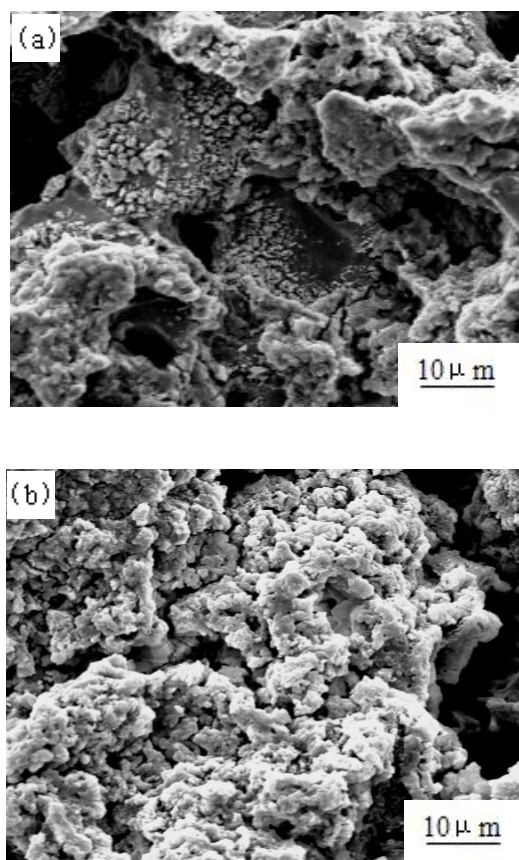


Figure 4. SEM photos of as-anodized porous NiTi alloys immersed in simulated body fluids for different days

(a) seven days; (b) fifteen days

(b)

图 4 阳极氧化后多孔 NiTi 合金在人工体液中浸泡不同天数的显微组织 (SEM)

(a) 7 天; (b) 15 天

3.3 多孔 NiTi 合金表面改性后膜层的 XPS 分析

图 5 是在直流 3A, 脉冲 6A 下阳极氧化样品表面氧化膜的 XPS 全谱分析。由图 5 可知, 氧化膜表面的主要元素有 C、O 和 Ti, 还有少量的 P 元素来自样品处理过程中的污染。由于 Ti 的氧化膜的存在, 在 XPS 图谱中没有发现 Ni 元素。对氧化膜层进行深度溅射, 溅射时间分别为 0s、120s、300s、600s 和 900s。因为离子枪的溅射速度是 0.2nm/s, 所以相对应膜的厚度分别为 0nm、24nm、60nm、120nm 和 180nm, 不同溅射深度下, Ti 各种价态的百分含量如表 1 所示。由表 1 可知, 阳极氧化膜表面为单一的 TiO_2 , 随着溅射深度的增加, TiO_2 的含量减少, 并逐渐出现 Ti_2O_3 和 TiO 。但膜层主要为 Ti 的氧化物。

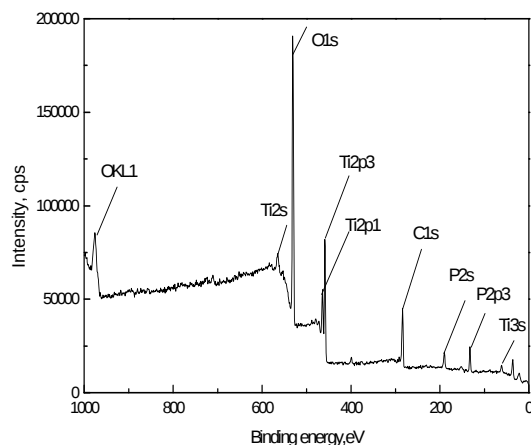


Figure 5. XPS surface survey scan of anodic oxide film of porous NiTi alloy

图 5 多孔 NiTi 合金阳极氧化膜的 XPS 全谱

Table1. Amount of Ti ions of sample after anodic oxidation at different sputtering time

表 1 阳极氧化后样品中 Ti 离子不同溅射时间的百分含量

溅射时间 (s)	溅射深度 (nm)	含量 (at%)			
		Ti^{4+}	Ti^{3+}	Ti^{2+}	Ti^0
0	0	100	0	0	0
120	24	49.7	32.5	13.4	4.4
300	60	45.6	28.9	16.1	9.4
600	120	37.5	30.8	17.9	13.8
900	180	35.9	27.8	20.7	15.6

图 6 是阳极氧化后样品在模拟人工体液中浸泡 15 天后表面膜层的全谱分析。在图中可以看到样品表面主要有 C、O、P、Ca、Ti 五种元素。其中 Ca 和 P 元素主要来自模拟体液, 在表面膜层中没有发现 Ni 元素。图 7 是沉积 HA 后样品表面膜层组成的深度剖析曲线。由图 7 可知 Cl1s 、 O1s 、 Ti2p 、 Ni2p 、 P2p 和 Ca2p 的原子数分数与溅射时间的关系。随着溅射时间的增加, Cl1s 、 O1s 、 P2p 和 Ca2p 含量降低, 而 Ti2p 、 Ni2p 的含量增加。

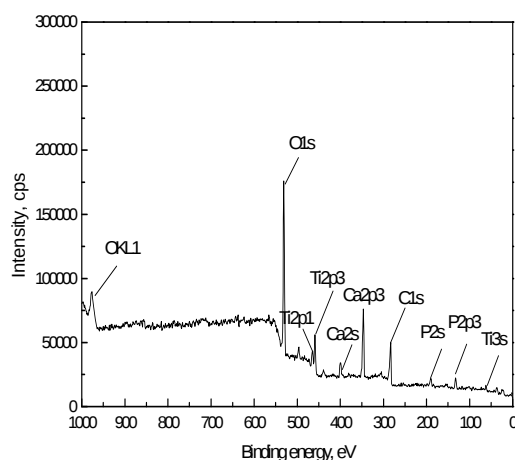


Figure 6. XPS surface survey scan of sample after HA deposition
图 6 沉积 HA 后样品表面的 XPS 全谱

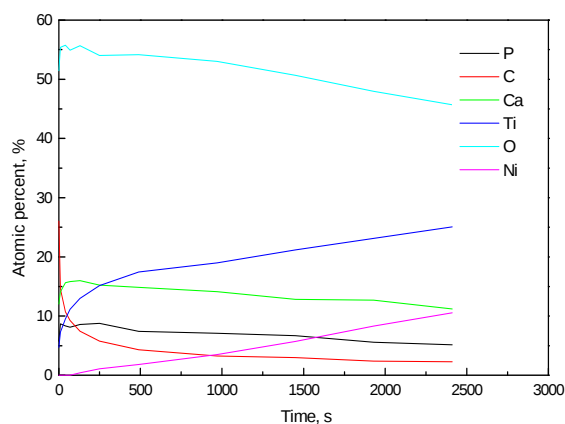


Figure 7. XPS composition depth profiles of sample deposition
图 7 沉积 HA 后样品表面成分的深度分布图

当溅射 10s 后, 样品表面膜层中 Ca、P、O、Ti 的含量为 14.10: 8.66: 55.38: 7.30。XPS 分析表明沉积羟基磷灰石多孔 NiTi 合金的表面膜层仍含有少量的 Ti 元素, 这说明在模拟体液中浸泡 15 天的试样表

面尚有少量的 TiO_2 膜裸露。如去除 TiO_2 中所需的 O 含量, Ca、P、O 的原子百分比为 1.63: 1: 4.71。羟基磷灰石的化学组成为 HA ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), 其中 Ca、P 和 O 的原子百分比为 1.67: 1: 4.33。实验所得的结果与其相接近, 这说明试样表面确实形成了羟基磷灰石层。当溅射时间为 2410s 时, 试样中 Ni 的含量为 10.5%, O 含量为 45.7%, 膜层厚度大约在 480nm 左右, 这种较厚的 HA 膜层在生物医用时能有效抑制 Ni 离子的溶出。

3.4 多孔 NiTi 合金表面改性前后的电化学行为

体液是一种含有各种有机酸、蛋白质、碱金属盐类的电解质溶液, 为动态的含蛋白质的氧化环境, 因此多孔 NiTi 合金植入人体后的耐腐蚀性大大降低, 有必要进行改性处理。图 8 是多孔 NiTi 合金表面改性前后在生理盐水中的极化曲线。

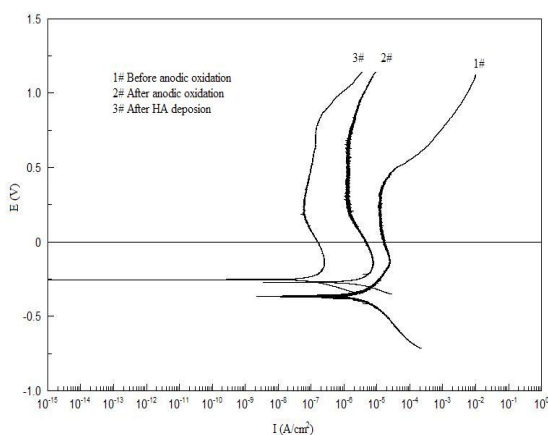


Figure 8. Polarization curves of porous NiTi alloys after HA deposition

图 8 表面改性前后多孔 NiTi 合金的极化曲线

由图 8 可知, 阳极氧化前后多孔 NiTi 合金都出现了明显的钝化现象, 但是自腐蚀电位和维钝电流密度不同。表面改性前多孔 NiTi 合金的自腐蚀电位为 -0.364V、维钝电流密度为 $12.8\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 阳极氧化后的多孔 NiTi 合金的自腐蚀电位为 -0.268V, 维钝电流密度为 $1.4\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 维钝电流密度明显低于未被氧化的试样, 这说明阳极氧化后试样具有较高的耐腐蚀性能。这是因为试样表面较厚的 TiO_2 膜在腐蚀介质中化学溶解需更长的时间, 膜层中 TiO_2 含量高, 膜层电阻大, 可以起到电绝缘作用, 进而降低电化学腐蚀倾向。

沉积 HA 后, 多孔 NiTi 合金的自腐蚀电位为 -0.253V, 维钝电流密度为 $0.12\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 这说明沉积 HA 后试样的耐腐蚀性得到进一步的提高。这是因为 TiO_2 膜不是完全封闭的, 存在着细微的孔隙, 当放入腐蚀性的模拟体液中, 随着时间的延长, 可以将与膜连接的基体腐蚀掉, 使膜悬空产生内应力, 并进一步产生裂纹, 这些裂纹膜面的脱落会导致腐蚀坑产生。当在阳极氧化后的表面沉积 HA 时, 由于 HA 膜层较厚且连续, 可以避免这个问题, 提高试样的耐腐蚀性。

4 结论

(1) 采用低温直流-脉冲阳极氧化和在模拟人工体液中沉积 HA 的方法可以对多孔 NiTi 合金表面进行改性, 形成一层均匀且较厚的 TiO_2 -HA 膜层, 该膜层有利于抑制 Ni 离子的溶出, 提高试样的耐腐蚀性。

(2) XPS 分析表明, 阳极氧化后样品表面主要有 C、O、Ti 三种元素。其表面膜层为 Ti 的氧化物, 在模拟体液中浸泡 15 天后试样表面有 Ca 和 P 元素, 其 Ca、P、O 的比例接近 HA 的比例, 这表明试样表面确实有 HA 生成, 其膜厚在 480nm 左右。

(3) 电化学分析表明: 多孔 NiTi 合金经低温直流-脉冲阳极氧化和沉积 HA 后, 其维钝电流密度从 $12.8\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 $1.4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $0.12\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 这说明经过一系列化学处理后多孔 NiTi 合金的耐腐蚀性能明显提高。

(4) Ni 释放行为的研究表明: 阳极氧化后多孔 NiTi 合金在模拟体液中 Ni 释放速率低于未阳极氧化的试样。这是因为氧化后试样表面具有均匀连续的 TiO_2 膜。试样表面沉积羟基磷灰石后, 在 15 天内基本检测不到 Ni 含量, 这说明具有 HA 涂层的多孔 NiTi 合金中 Ni 的释放量非常小, 能成功低抑制合金表面 Ni 的溶出。

5 致谢

感谢长江学者和创新团队发展计划 (IRT0713) 以及辽宁省汽车新材料重点实验室开放课题的资助。

References (参考文献)

- [1] Ratner B D, Hoffman A S, Schoen F J, et al. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine [M]. London, UK: Academic Press, 1996, 1-20.
- [2] Jiang H C, Rong L J. Effect of hydroxyapatite coating on nickel release of the porous Ni-Ti shape memory alloy fabricated by SHS method [J]. Surface and Coating Technology, 2006, 201(3-4): 1017-1021.

- [3] Assad M, Yahia L H, Lemieux N, *et al.* Comparative invitro bi-compatibility of nickel-titanium, pure nickel, pure titanium, and stainless steel: genotoxicity and atomic absorption evaluation [J]. *Biomedicine Materials Engineering*, 1999, (9): 1-12.
- [4] Li Y H, Rao G B, Rong L J, *et al.* Effect of pores on corrosion characteristics of porous NiTi alloy in simulated body fluid [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 363(1-2): 356-359.
- [5] Li B Y, Rong L J, Li Y Y, *et al.* A recent development in producing porous Ni-Ti shape memory alloys [J]. *Intermetallics*, 2000, 8(8): 881-884.
- [6] Firstov G S, Vitchev H, Kumar H, *et al.* Surface oxidation of NiTi shape memory alloy [J]. *Biomaterials*, 2002, 23(24): 4863-4871.
- [7] Green S M, Grant D M, Wood J V. XPS characterization of surface modified Ni-Ti shape memory alloy [J]. *Materials Science & Engineering A*, 1997, 224(1-2): 21-26.
- [8] Filip P, Lausmaa J, Musialek J, *et al.* Structure and surface of TiNi human implants [J]. *Biomaterials*, 2001, 22(15): 2131-2138.
- [9] Villiermaux F, Tabrizian M, Yahia L H, *et al.* Excimer laser treatment of NiTi shape memory alloy biomaterials [J]. *Applied Surface Science*, 1997, 109(1): 62-66.