

外场作用下 NiTi 合金表面 HAP 涂层制备工艺研究*

王丽雪¹, 莫淑华¹, 刘海鸥²

(1. 黑龙江工程学院 材料与化学工程系, 哈尔滨 150050; 2. 东北轻合金有限责任公司, 哈尔滨 150060)

摘 要: 为改善 NiTi 形状记忆合金的耐蚀性和生物相容性, 利用外加交变电场的作用在合金表面沉积羟基磷灰石(HAP)涂层。试验探讨了交变电场的电压、频率和作用时间对 NiTi 形状记忆合金表面沉积羟基磷灰石涂层的影响。结果表明: 随着电场电压、电流频率和作用时间的增加, NiTi 合金表面钙磷涂层的厚度逐渐增加, 组织变得均匀致密, 但若频率过大, 时间过长则涂层反而被破坏, 最佳电场作用参数为 300 V、20 Hz、5 h。涂层呈疏松多孔的羽针状结构, 经 XRD 检测其组织主要为羟基磷灰石; 涂层厚度适中, 与基体结合强度约为 15 MPa, 且在模拟体液中具有较好的生物稳定性。

关键词: NiTi; 形状记忆合金; 羟基磷灰石; 交变电场

中图分类号: TG174.453

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)06-0061-05

Preparation of HAP Coating on the Surface of NiTi Alloy via External Electrical Treatment

WANG Li-xue¹, MO Shu-hua¹, LIU Hai-ou²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Heilongjiang Institute of Technology, Herb 150050; 2. Northeast Light Alloy Co., Ltd, Herb 150060)

Abstract: In order to improve corrosion resistance and biocompatibility of NiTi shape memory alloy, the external electrical technology has been used to deposit hydroxyapatite (HAP) coating on the surface of NiTi alloy. The experiment discussed the influence of electric voltage, frequency and working time on the coating. The results showed that: when the voltage, frequency and time were enhanced, the coating became density and homogeneous. But if frequency was too high and the time was too long, the quality of coating became bad. So the optimal electric parameters were: 300 V+20 Hz+5 h. The coating was acicular structure and poor porosity holes and its component was mainly HAP which was analyzed by means of XRD. The thickness of coating was moderate and its bonding strength was better, the coating also has prefect biological stability in simulated body fluid.

Key words: NiTi; shape memory alloy; hydroxyapatite; external electrical field

0 引 言

NiTi 形状记忆合金是 20 世纪 70 年代发展起来的一种新型功能材料, 它集形状记忆效应、伪弹性、抗腐蚀性、耐磨性和生物相容性等优良性能于一体, 是一种理想的生物医学材料, 广泛应用于骨科、口腔科、心血管科和整形外科等方面。作为硬组织植入材料, NiTi 形状记忆合金可以实现与骨骼的力学兼容, 且经过适当处理可以在体温范围内发生弹性回复^[1]。但是 NiTi 形状记忆合金含有约 50 % 的 Ni, 当它植入生物体后, 由于体液的作用, 会出现

Ni 离子溶出现象。过量的 Ni 离子能够抑制 DNA 合成, 改变其结构, 阻断其传输和复制, 降低体细胞蛋白含量, 从而表现出极强的毒性^[2-5]。因此, NiTi 形状记忆合金的植入安全问题引起了人们的广泛关注。

羟基磷灰石 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) 简称 HAP, 是人体骨和齿的重要组成部分。与其它生物材料相比, 人工合成的 HAP 陶瓷的基体亲和性最为优良, 它通过化学结合和生物结合实现传导成骨作用^[6], 从而能和宿主体内的骨组织获得紧密结合。但作为一种陶瓷材料, 由于脆性大, 使其在力学环境下的应用受到严重限制。为了利用它的生物活性, 常用的办法就是将它作为涂层涂覆于金属基体的表面,

收稿日期: 2010-05-07; 修回日期: 2010-09-14

基金项目: *黑龙江省教育厅项目 (11541292)

作者简介: 王丽雪 (1980—), 女(满), 辽宁抚顺人, 讲师, 硕士。

使两者性能互补,以达到实际应用的目的。试验利用外加交变电场的作用在 NiTi 形状记忆合金表面涂覆 HAP 活性层,通过对各电场作用参数的调整从而获得最佳的制备工艺。与其它方法相比,此方法的优点在于:低温涂覆,可以避免 HAP 的高温非晶化转变;可以在形状复杂的合金表面涂覆均匀的 HAP 涂层;成本低廉,操作简便。

1 试验

试验选用 Ti-50.8 %Ni 形状记忆合金为基体材料,经线切割成 10 mm×10 mm×2 mm 的薄片,用 180~1000 号砂纸依次打磨,再用无水乙醇和去离子水浸泡清洗,干燥后待用。

试验过程分为预处理和交变电场作用下的钙化处理两个部分。预处理:将清洗干净的试样依次放入一定浓度的 HNO_3 和 NaOH 溶液中进行活化处理,再分别将试样放入饱和的 Na_2HPO_4 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中进行预钙化。电场作用下的钙化处理:将预处理后的试样放入一定浓度的钙化液中,同时以试样为阴极,不锈钢丝为阳极,加入交变电场,改变电场电压、频率和作用时间,在 37 °C 的温度下进行钙化处理。

应用金相显微镜、扫描电子显微镜、能谱分析仪、X 射线衍射仪对制备的材料试样进行形貌、成分、相组成、厚度及与基体结合强度的分析与测定,

并在模拟体液中进行涂层稳定性的检测。

2 结果与讨论

2.1 电场参数对 NiTi 合金表面钙磷层的影响

(1) 电场电压的影响

在电流频率 10 Hz、作用时间 5 h 的情况下改变电场电压, NiTi 形状记忆合金表面钙磷涂层的表面形貌如图 1 所示。在低电压作用下,合金表面与预处理后的表面相比变化不大,几乎没有钙磷层在其表面生成;随着电压的增大,合金表面钙磷层厚度逐渐增加。当电压为 200 V 时,试样表面覆盖着一层白色钙磷层,但较薄,可以看见大面积的基体组织,且钙磷层不均匀,有大块组织团聚现象;当电压增至 300 V 时,试样表面钙磷层较厚且均匀,几乎将试样表面完全覆盖,且呈现底部致密,表面疏松的形貌。由照片可知,电场电压越大,试样表面生成的钙磷层越厚,试验最佳电场电压为 300 V。

(2) 电流频率的影响

在电场电压 300 V、作用时间 5 h 的情况下改变电流频率, NiTi 形状记忆合金表面的钙磷层生长状况如图 2 所示。脉冲频率为 10 Hz 时,合金表面有均匀的钙磷层沉积,但涂层较薄,没有将基体完全覆盖;当频率增至 15 Hz 时,钙磷层厚度增加,但分布不均匀,仍可见部分基体;当频率为 20 Hz 时,合金表面钙磷层生长得致密均匀,将基体完全覆盖;再进

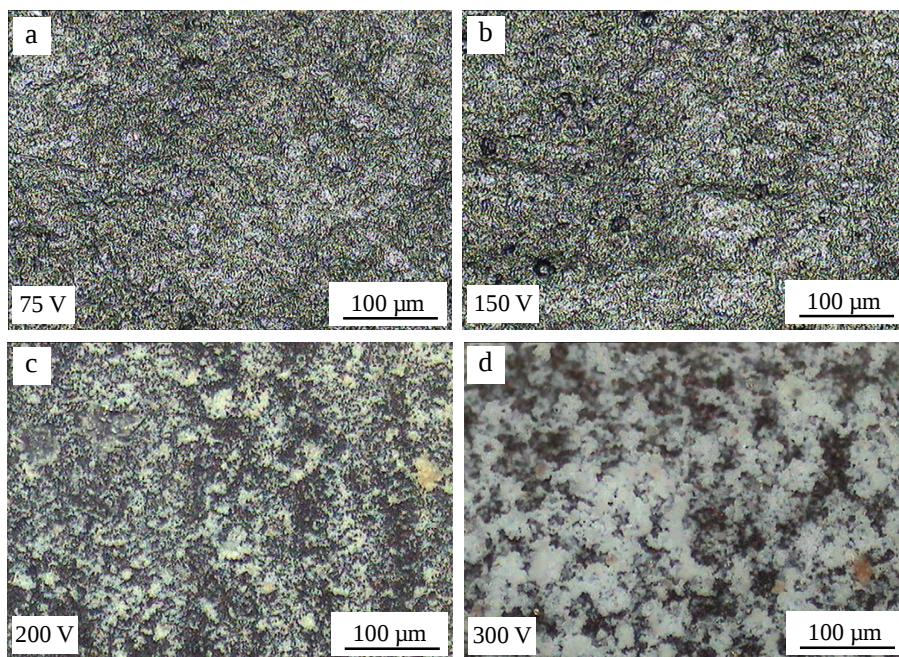


图 1 不同电场电压下合金表面钙磷层的形貌
Fig.1 Microstructure of the coatings with different electric voltage

一步增大频率, 当频率为 25 Hz 时, 合金表面钙磷层形态与低频时的形态相似, 但均匀度稍有降低。通过以上分析可知, 与电场电压相比, 电流频率对 NiTi 形状记忆合金表面钙磷层生长状况的影响较明显, 试验确定较理想的电流频率为 20 Hz。

(3) 作用时间的影响

在电场电压 300 V、电流频率 20 Hz 的情况下改

变电场的作用时间, 合金表面钙磷层呈现出不同形貌, 如图 3 所示。短时间内施加的外加电场对钙磷层的沉积几乎无影响, 基体表面无钙磷层覆盖。随着电场作用时间的增加, 合金表面逐渐沉积出均匀的钙磷涂层, 且厚度不断增加, 时间为 5 h 时厚度最大, 之后又逐渐减小, 当时间为 7 h 时, 涂层孔隙较大, 可见基体合金。因此, 确定 5 h 为最佳电场作用时间。

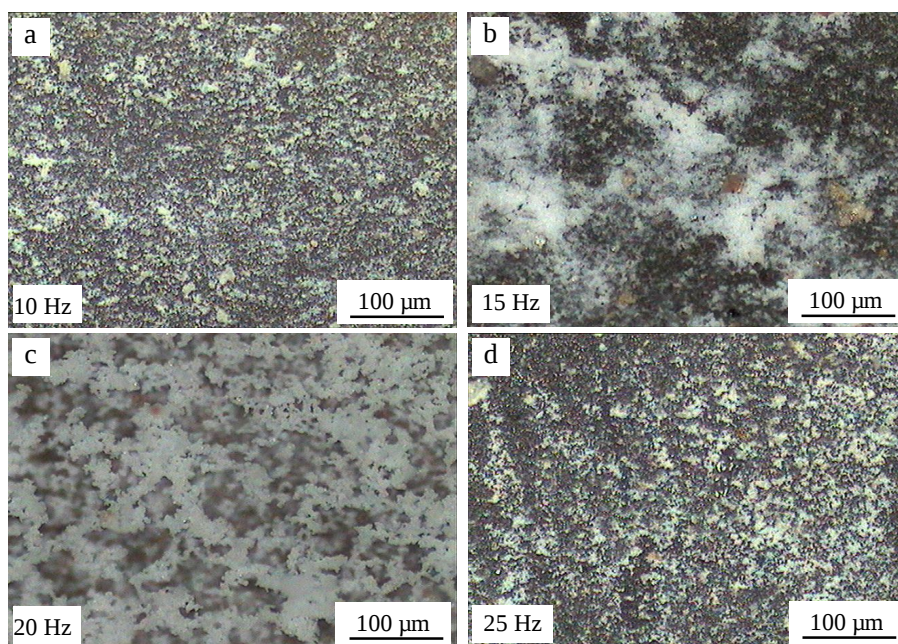


图 2 不同电流频率下合金表面钙磷层形貌

Fig.2 Microstructure of the coatings with different electric frequency

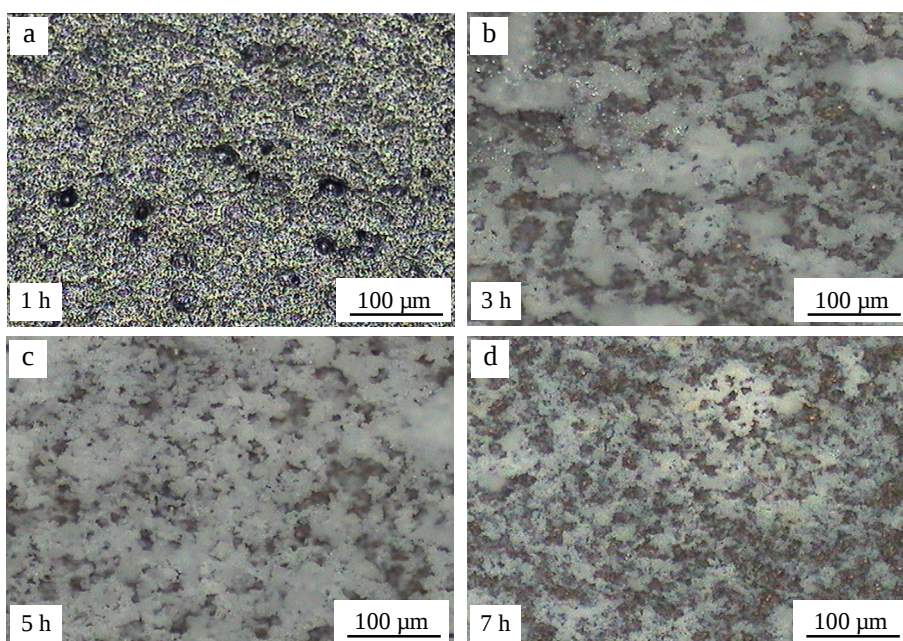


图 3 不同作用时间下合金表面钙磷层形貌

Fig.3 Microstructure of the coatings with different working time

2.2 NiTi 合金表面钙磷层的形貌

由图 4 知合金基体表面的白色钙磷层为疏松多孔结构, 涂层主要由羽针状晶体组成, 其间含一定数量叶片状组织, 各羽片相互穿插形成连锁网状, 中间形成大小不等的孔隙。孔隙能为纤维细胞、骨组织向涂层中生长提供通道和生长空间; 孔隙的存在增大了组织液与涂层的接触面积, 加速了反应进程; 相互连通的孔隙有利于体液微循环。合金表面钙磷层的微观多孔状结晶体具有很强的生长性和成骨传导性。涂层由表面至底部孔隙逐渐变小, 增强了新生骨组织与基体的结合力, 从而使植入体与骨组织相互整合, 保证了植入体的长期植入效果。

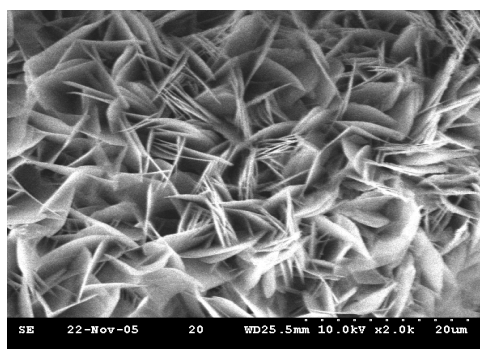


图 4 钙磷涂层的扫描电镜照片
Fig.4 SEM microstructure of the coating

2.3 NiTi 合金表面钙磷层的成分及相组成

由图 5 能谱分析可知 NiTi 合金表面钙磷层主要有 Ca、P、O 三元素组成, 此外还含有相对较少的 Cl、Na 元素。其中大部分氧为与钙、磷相结合的晶格氧, 少部分为污染氧, 而 Na、Cl 则是由钙化液引进。由图 6 经 X 射线衍射分析可知, 钙磷层中主要含有羟基磷灰石, 但同时还含有少量的 α - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。

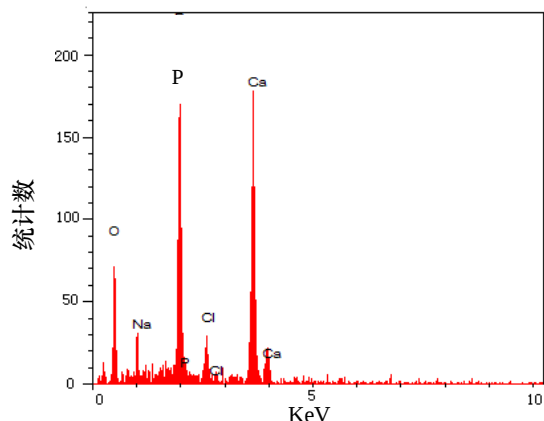


图 5 钙磷层的能谱分析
Fig.5 EDS spectrum of the coating

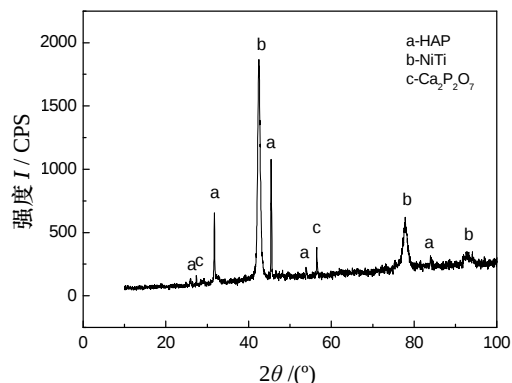


图 6 钙磷层的 X-射线衍射图
Fig.6 XRD pattern of the coating

2.4 NiTi 合金表面钙磷层的结合强度及厚度

合金表面涂层与基体的结合强度及其厚度是重要的性能指标。利用粘结拉伸法测得涂层的结合强度约为 15 MPa, 截面金相试样测得其厚度约为 13 μm。如图 7 所示, 涂层中的晶体并非仅仅吸附于合金表面, 而是有部分晶体被包覆于合金表层内一定深度的基体中, 这种结构会增强涂层与基体的结合强度, 使新生骨组织与植入体之间形成相对牢固的键合, 从而可保证植入体的生物安全性。

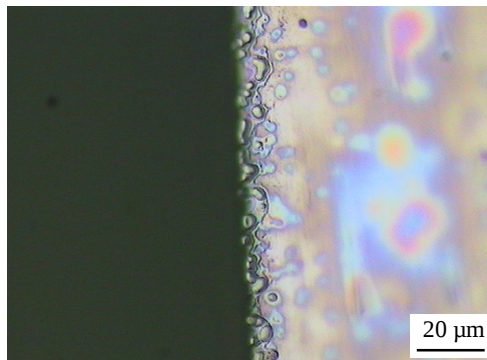


图 7 合金表面涂层的横截面形貌
Fig.7 Micrograph of cross section of the coating

2.5 NiTi 合金表面钙磷层的稳定性

将试样浸泡于 SBF 模拟液中 20 天, 期间更换模拟体液一次, 其质量变化如图 8 所示。初始阶段, 试样质量在小范围内波动, 增加量极小。2 天后质量开始下降, 减轻量约 1.5 mg。4 天后由于重新更换了模拟体液, 合金表面钙磷层的质量又呈增长趋势, 且增长量相对较多, 之后由于一直在同一模拟体液中浸泡, 故质量又有所降低。分析原因认为: 开始放入模拟体液时, 合金表面钙磷层由于受体液中各种离子的相互作用, 会发生本身离子与体液中

离子的交换现象,且体液中的钙、磷离子处于过饱和状态,易吸附在合金表面。但作用一定时间后,由于体液中离子浓度降低,没有钙、磷离子在合金表面的吸附,且在相当于人体液的强腐蚀环境中,合金表面的钙磷层受到破坏,导致质量减轻。将试样放在新的模拟体液中时,如上的过程会重新发生,使合金表面钙磷层质量改变,呈现出曲线所示的变化趋势(见图8)。若将试样植入人体中,由于人体液的循环代谢,将使其所处的溶液保持一定的钙、磷浓度值,故不会出现试样质量的较大波动。

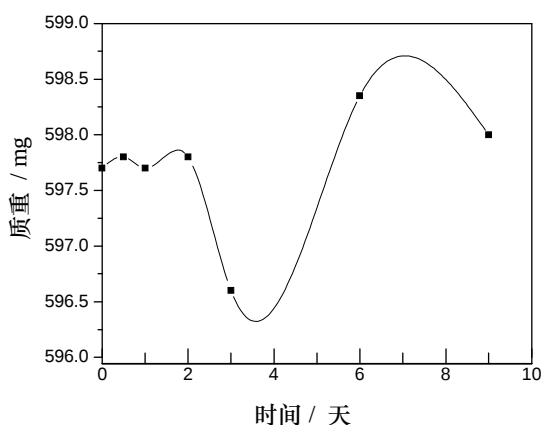


图8 模拟体液中试样质量变化曲线

Fig.8 Mass of sample in the simulated body fluid

3 结 论

(1) 利用外加交变电场作用成功地在 NiTi 形状记忆合金表面沉积了 HAP 活性陶瓷层,其最佳电场参数为:电场电压 300 V、电流频率 20 Hz、作用时间 5 h。

(2) 在交变电场作用下, NiTi 合金表面制得的钙磷层组织均匀致密,呈现羽针状结构,其主要成分为 HAP。

(3) HAP 涂层厚度约为 13 μm ,与基体结合良好,其结合强度约为 15 MPa。

(4) NiTi 形状记忆合金表面 HAP 涂层在模拟体液中具有良好的化学稳定性。

参考文献:

- [1] 夏亚一,陈峰,王天民. 镍钛形状记忆合金性能及生物相容性研究进展 [J]. 生物骨科材料与临床研究, 2004, 1(3): 31-33.
- [2] 郝维昌,董平,苏向东,等. NiTi 合金生物医用材料改性的研究进展 [J]. 材料导报, 2009, 23(4): 90-93.

- [3] 王丽雪,曹丽云,李志. NiTi 形状记忆合金表面改性研究进展 [J]. 辽宁工学院学报, 2005, 25(6): 382-385.
- [4] 陈民芳,杨贤金,何菲,等. NaOH 浓度对 NiTi 形状记忆合金表面类骨磷灰石形成的影响 [J]. 金属学报, 2003, 39(8): 859-864.
- [5] 杨贤金,朱胜利,崔振铎,等. NiTi 合金表面化学沉积羟基磷灰石生物活性层机理的研究 [J]. 功能材料, 2001, 32(2): 154-155.
- [6] 李新化. 羟基磷灰石陶瓷粉体的制备及钛基体的涂覆 [D]. 合肥工业大学, 2003.

作者地址: 哈尔滨市道外区红旗大街 999 号 150050
黑龙江工程学院 材料与化学工程系

Tel: 138 0463 8545 E-mail: wanglx80@163.com

(上接第 60 页)

参考文献:

- [1] 李长青,马世宁,刘谦. 热喷涂纳米结构涂层技术的研究进展 [J]. 材料保护, 2004, 37(5): 31-34.
- [2] Gell M, Jordan E H, Sohn Y H, et al. Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146: 48-54.
- [3] 叶雄林,马世宁,李长青,等. 超音速等离子喷涂 WC/Co 纳米结构涂层性能研究 [J]. 中国表面工程, 2004, 17(1): 31-34.
- [4] Zhu Y C, Ken Yukimura, Ding C X, et al. Tribological properties of nanostructured and conventional WC-Co coatings deposited by plasma spraying [J]. Thin Solid Films, 2001, 388: 277-282.
- [5] 卢旭晨,徐廷献,李金有,等. ZrO_2 粉料喷雾造粒颗粒的形貌、显微结构及其成型性能 [J]. 硅酸盐学报, 1999, 25(3): 364-367.
- [6] Segers L, Vernin P. Nanostructured ceramic coatings obtained by thermal spraying [C]. International thermal spray conference, 2002: 127-129.
- [7] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 2-175.
- [8] 刘广文. 喷雾干燥实用技术大全 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 33-34.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号 100072

Tel: (010) 6671 8874

E-mail: li_chq@sohu.com