

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2012.05.014

不同阳极氧化时间下常规和超细晶 TiNi 合金的生物活性^{*}

许晓静, 朱利华, 张体峰, 凌智勇, 盛新兰, 刘 敏, 牛小丫

(江苏大学 先进制造与现代装备技术工程研究院, 江苏 镇江 212013)

摘 要: 研究了不同阳极氧化处理时间下常规 TiNi 和超细晶 TiNi 合金表面形貌及其浸泡在体外模拟体液 (SBF) 下 21 天后的生物活性。结果表明: 与常规 TiNi 合金相比, 超细晶 TiNi 合金含有数量略多的微米尺度沟壑, 生物活性亦较高。氧化时间从 3 min 增加到 9 min 时, 合金的氧化程度增加, 常规 TiNi 合金的生物活性 (模拟体液中 Ca-P 层的生长速率) 显著增加, 而超细晶 TiNi 合金的生物活性仅轻微增加; Ca/P 比都出现明显下降, 常规 TiNi 合金的 Ca/P 比从 1.68 降低到 1.44, 超细晶 TiNi 合金从 1.62 下降到 1.43。这表明 TiNi 合金组织超细化增加了其生物活性, 适当延长氧化时间有助于进一步提高合金的生物活性。

关键词: 超细晶 TiNi 合金; 阳极氧化; 表面形貌; 生物活性

中图分类号: TQ153.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)05-0079-06

Bioactivity of Conventional TiNi and Ultrafine-grained TiNi Alloy Under Different Anodic Oxidation Times

XU Xiao-jing, ZHU Li-hua, ZHANG Ti-feng, LING Zhi-yong, SHENG Xin-lan, LIU Min, NIU Xiao-ya
(Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, JiangSu)

Abstract: The surface morphology and bioactivity after immersion in simulated body fluid (SBF) for 21 days of conventional TiNi alloy and ultrafine-grained TiNi alloy under different anodic oxidation times were investigated. The results show that compared with the conventional TiNi alloy, the anodic oxidized surface of ultrafine-grained TiNi alloy slightly exhibits more micrometer-scale donga and higher bioactivity. With the increase of anodic oxidation time from 3 min to 9 min, the conventional TiNi alloy exhibits much higher bioactivity (growth rate of Ca-P layer in SBF), while the ultrafine-grained TiNi alloy only exhibits slightly higher bioactivity. The Ca/P ratios of conventional TiNi alloy and ultrafine-grained TiNi alloy decrease from 1.68 to 1.44, and from 1.62 to 1.43, respectively. It means that the ultrafinement processing of microstructure is an effective approach to improve bioactivity, and appropriate extension of anodic oxidation time contributes to further enhancement of bioactivity.

Key words: ultrafine-grained TiNi; anodic oxidation; surface morphology; bioactivity

0 引 言

TiNi 合金以其奇特的形状记忆效应、超弹性、良好的生物相容性、耐磨性及耐腐蚀性在临床和医疗器械等方面得到了广泛关注, 已被广泛

用于牙科和骨科矫形等领域^[1-4]。与现有的 TiNi 合金相比, 通过大塑性变形法制备的超细晶 TiNi 合金具有更高的超弹性、更低的弹性模量等性能, 是很有应用前景的生物医用金属材料^[5-6]。

收稿日期: 2012-04-23; **修回日期:** 2012-08-14; **基金项目:** 江苏省高校自然科学基金重大项目(11KJA430004); 江苏大学优秀学术青年骨干培养对象基金(1211110001)

作者简介: 许晓静(1967-), 男(汉), 江苏东台人, 教授, 博士; **研究方向:** 大应变技术与剧烈变形纳米材料、摩擦学与表面工程和超级铝合金

网络出版日期: 2012-09-07 14:56; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120907.1456.004.html>

引文格式: 许晓静, 朱利华, 张体峰, 等. 不同阳极氧化时间下常规和超细晶 TiNi 合金的生物活性 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(5): 79-84.

阳极氧化是指在电场作用下,通过电化学氧化使金属表面生成氧化膜的过程。阳极氧化是一种非线性工艺,可以在复杂形状基体上制备均匀的薄膜,已被广泛应用于钛及钛合金^[7-9]的生产应用中,但是关于超细晶 TiNi 合金阳极氧化的报道却很少。因此,文中研究了不同阳极氧化时间下常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金的表面形貌与生物活性,为进一步的开发利用奠定了基础。

1 试验方法

试验以商用工业 TiNi 合金、超细晶 TiNi 合金为基体材料。其中,超细晶 TiNi 合金为商用工业 TiNi 合金经过两道次的等通道挤压(Equal-Channel Angular Pressing, 简称 ECAP)制得,其透射电镜(TEM)形貌如图 1 所示。

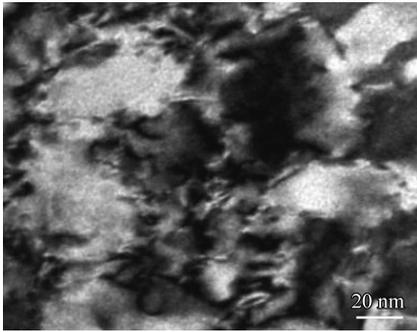


图 1 超细晶 TiNi 合金的 TEM 形貌

Fig. 1 TEM morphology of ultrafine-grained TiNi alloy

合金经砂纸打磨、抛光至镜面效果后用丙酮进行超声波清洗。阳极氧化前采用 180 号玻璃珠和 320 号玻璃珠对基材进行喷砂预处理。阳极氧化电解液为六偏磷酸钠、硅酸钠、氢氧化钠、蒸馏水按照一定的比例混合制得,电压为 270~280 V,脉冲频率 600 Hz,占空比 6%,处理时间为 3 min 和 9 min。

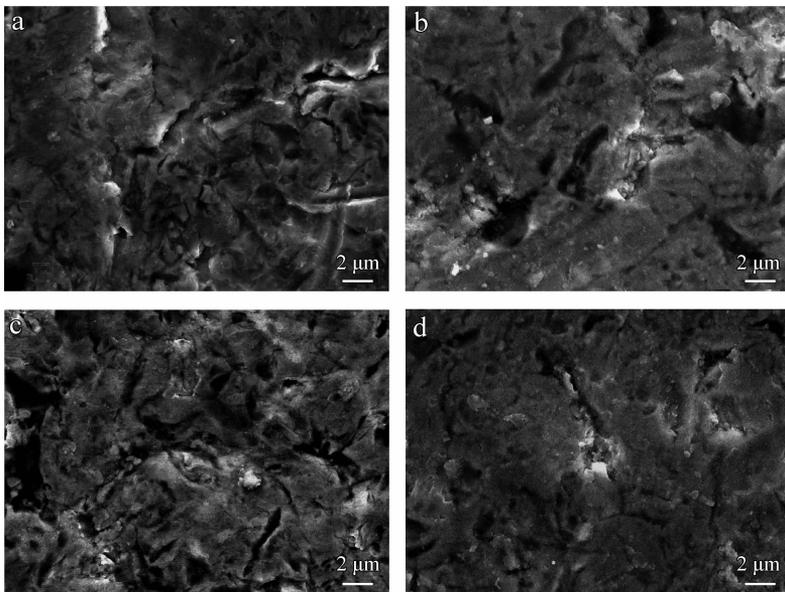
用带有 X 射线能谱仪(EDS)的 JEOL JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察分析合金阳极氧化表面及在模拟体液中浸泡 21 d 后其表面的形貌和成分。采用 X 射线衍射仪对浸泡后阳极氧化的表面进行物相分析。

生物活性采用体外模拟体液(Simulated Body Fluid, 简称 SBF)诱导 Ca-P 涂层生长(单位面积增重)来表征。按照 Kokubo 提出的 SBF 方案配制模拟体液。Kokubo 人体模拟体液(1 000 mL)的成分为 7.996 g NaCl, 0.350 g NaHCO₃, 0.224 g KCl, 0.278 g K₂HPO₄ · 3H₂O, 0.228 g MgCl₂ · 6H₂O, 0.278 g CaCl₂, 0.071 g Na₂SO₄, 6.057 g (CH₂OH)₃CNH₂,其余为 H₂O [用 HCl 调整 pH 至 7.4 (36.5 °C)]^[10]。

2 试验结果与讨论

2.1 表面形貌及成分

图 2 为阳极氧化后常规 TiNi 合金和超晶细 TiNi 合金表面的 SEM 形貌。



(a) Conventional TiNi alloy (3min) (b) Conventional TiNi alloy (9min) (c) Ultrafine-grained TiNi alloy (3min) (d) Ultrafine-grained TiNi alloy (9min)

图 2 阳极氧化后常规和超细晶 TiNi 合金的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphologies of the conventional and ultrafine-grained TiNi alloy after anodic oxidation

从图 2 可以看出与常规 TiNi 合金相比, 超细晶 TiNi 合金含有尺寸略小、数量略多的沟壑。超细晶 TiNi 合金晶粒细小、晶界较多、表面能较大, 经阳极氧化处理后, 其表面更易形成更小尺寸的沟壑。当氧化时间从 3 min 增加到 9 min 时, 常规和超细晶 TiNi 合金表面微米尺度沟壑都减少, 可能是由于随着氧化时间的延长, 微米尺度沟壑进一步被腐蚀, 最后合金发生全面腐蚀

所导致的。

图 3 为阳极氧化后常规和超细晶 TiNi 合金的 EDS 分析谱。从 EDS 分析谱可以看出, 阳极氧化表面除含有基体元素(Ti、Ni)之外, 还含有 O、Si、P 元素, 这是因为阳极氧化过程中电解液元素进入合金表面所致。

图 4 为不同处理时间下常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金阳极氧化表面的 XRD 谱图。

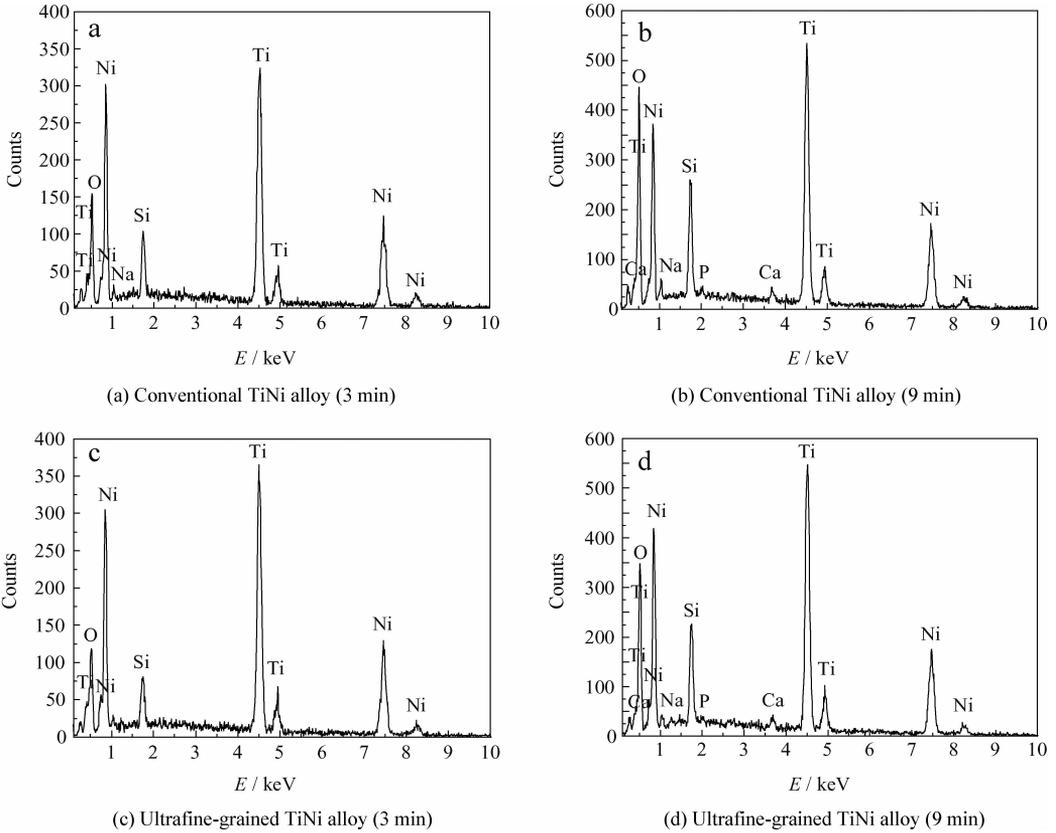


图 3 阳极氧化后常规和超细晶 TiNi 合金的 EDS 分析谱

Fig. 3 EDS spectra of the conventional and ultrafine-grained TiNi alloy after anodic oxidation

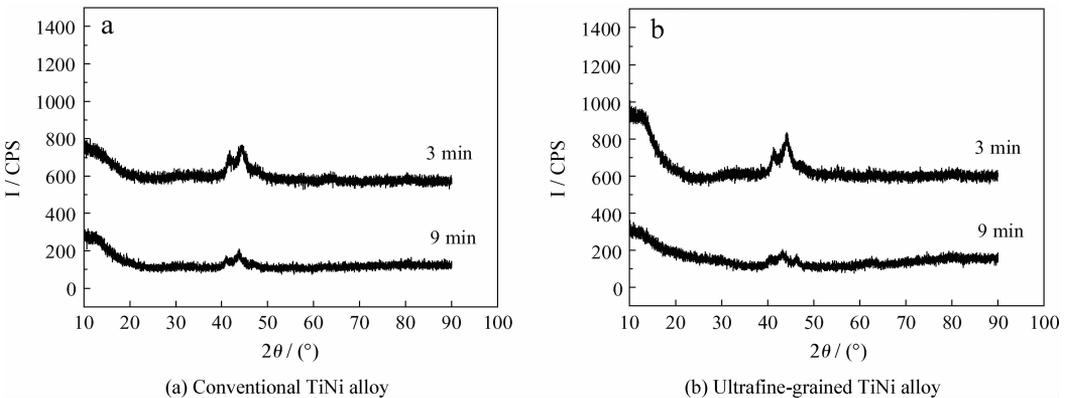


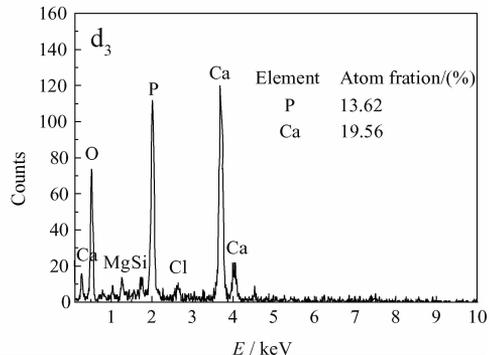
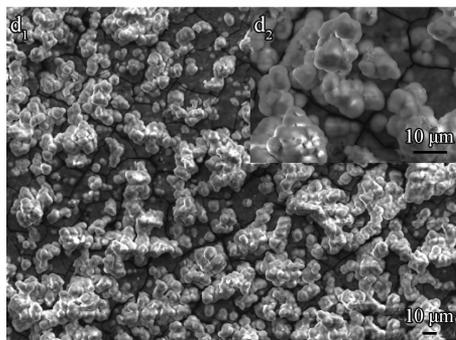
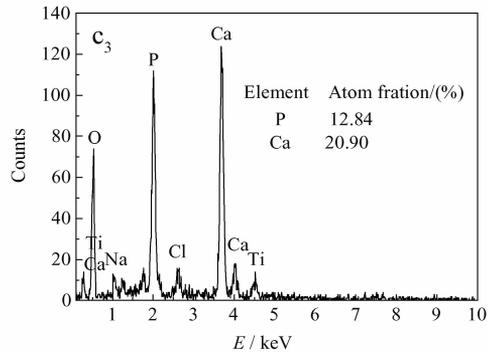
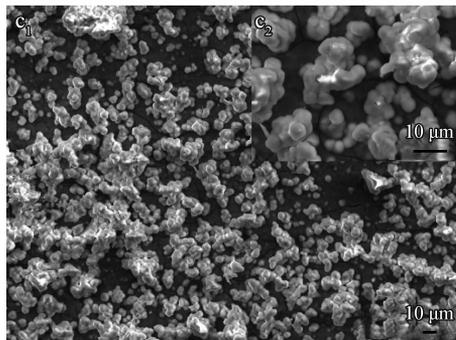
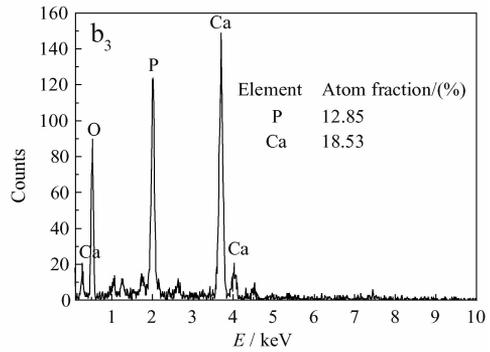
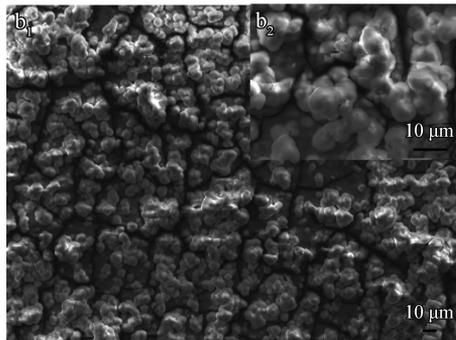
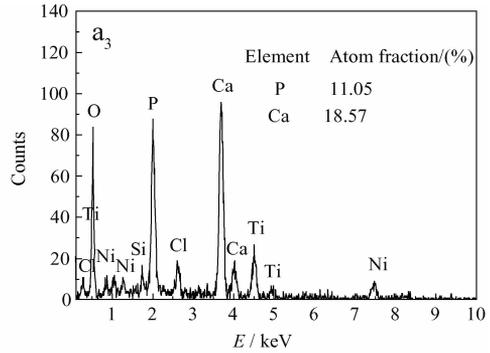
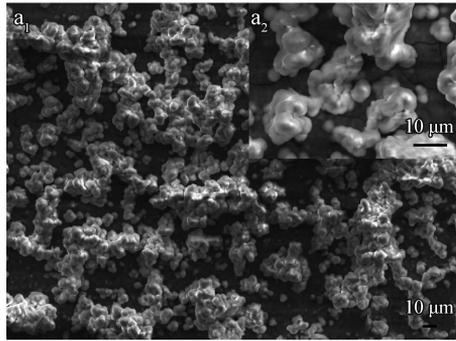
图 4 阳极氧化后常规和超细晶 TiNi 合金的 XRD 谱

Fig. 4 XRD spectra of the conventional and ultrafine-grained TiNi alloy after anodic oxidation

可以看出,除了含有基体衍射峰之外,常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金表面均出现了 TiO_2 衍射峰。表明常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金经阳极氧化处理之后,表面生成了 TiO_2 薄膜。

2.2 生物活性

图 5 为阳极氧化后常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金表面在模拟体液中浸泡 21 d 后表面的 SEM 形貌图(图中嵌入图为高倍形貌)和 EDS 分析谱。



(a₁)(a₂)(a₃) 3 min of conventional TiNi alloy (b₁)(b₂)(b₃) 9 min of conventional TiNi alloy
(c₁)(c₂)(c₃) 3 min of ultrafine-grained TiNi alloy (d₁)(d₂)(d₃) 9 min of ultrafine-grained TiNi alloy

图 5 在模拟体液中浸泡 21 天后常规和超细晶 TiNi 合金的 SEM 形貌和 EDS 成分谱图

从低倍形貌可以看出,氧化表面都被 Ca-P 层完全覆盖。从高倍形貌可以看出,表面 Ca-P 层都表现为典型的层状结构生长^[11]。从 EDS 分析谱可以看出,Ca-P 层主要含有 Ca、P 和 O。氧化时间从 3 min 增加到 9 min 时,Ca/P 比都出现明显下降,常规 TiNi 合金的 Ca/P 比从 1.68 降低到 1.44,超细晶 TiNi 合金的 Ca/P 比从 1.62 下降到 1.43。

表 1 列出了 Ca-P 层增长速率。可以看出,超细晶 TiNi 合金表面 Ca-P 层增长速率高于常规 TiNi 合金 Ca-P 层增长速率。说明超细晶 TiNi 合金生物活性高于常规 TiNi 合金的生物活性。生物活性的提高可能是由于生物医用 TiNi 合金的组织超细化,由于晶界等晶体缺陷增多、自由能和扩散能力增强,从而给 Ca 和 P 原子的扩散提供了更多的能量和扩散通道,Ca-P 层的形核率增加,生长速率提高。随着氧化时间的延长,常规 TiNi 合金的生物活性(模拟体液中 Ca-P 层的生长速率)显著增加,而超细晶 TiNi 合金的生物活性仅轻微增加。说明适当延长氧化时间,有助于进一步提高合金的生物活性。

表 1 阳极氧化试样表面 Ca-P 层增长速率

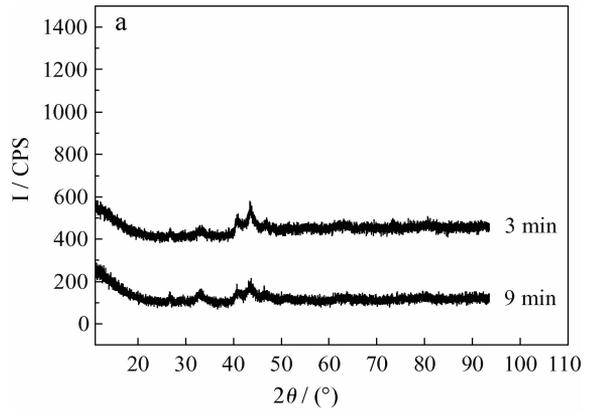
Table 1 Growth rate of Ca-P layer of anodic oxidized surface

Samples	Oxidation time/min	Growth rate/ (g · m ⁻²)
Conventional TiNi	3	15.12
	9	26.53
Ultrafine-grained TiNi	3	28.70
	9	31.48

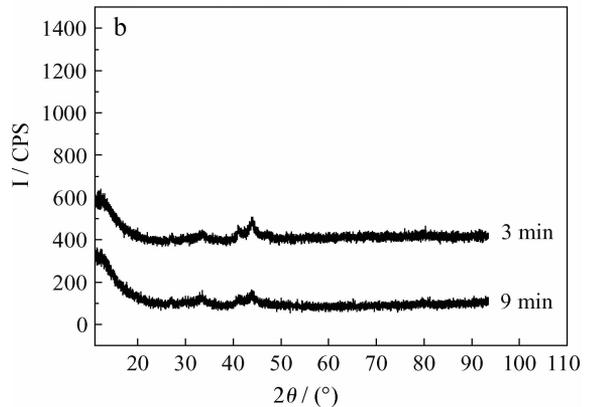
图 6 为阳极氧化表面在模拟体液中浸泡 21 d 后表面 Ca-P 层的 XRD 谱图。可以看出,XRD 谱图除了在 2θ 为 26°和 32°附近出现了分别对应于磷灰石(110)和(002)晶面的衍射峰外,剩下的衍射峰都为来自于基材及氧化膜(图 3)的衍射峰,说明 Ca-P 层都为磷灰石。

3 结 论

与常规 TiNi 合金表面相比,超细晶 TiNi 合金表面含有尺寸略小、数量略多的沟壑,生物活性亦较高;氧化时间从 3 min 增加到 9 min 时,合金的氧化程度增加,常规 TiNi 合金的生物活性



(a) Conventional TiNi alloy



(b) Ultrafine-grained TiNi alloy

图 6 在模拟体液中浸泡 21 天后常规和超细晶 TiNi 合金 Ca-P 层的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD of Ca-P layer of conventional and ultrafine-grained TiNi alloy after immersion in SBF for 21 days

(模拟体液中 Ca-P 层的生长速率)显著增加,而超细晶 TiNi 合金的生物活性仅轻微增加,Ca/P 比都出现明显下降,常规 TiNi 合金的 Ca/P 比从 1.68 降低到 1.44,超细晶 TiNi 合金的 Ca/P 比从 1.62 下降到 1.43,其相组成都主要为磷灰石。

参 考 文 献

- [1] Machado L G, Savi M A. Medical applications of shape memory alloys [J]. Brazilian Journal of Medical and Biological Research, 2003, 36(6): 683-691.
- [2] Tarnita D, Tarnita D N, Bizdoaca N, et al. Properties and medical applications of shape memory alloys [J]. Romanian Journal of Morphology and Embryology, 2009, 50(1): 15-21.
- [3] Bansiddhi A, Sargeant T D, Stupp S I, et al. Porous NiTi for bone implants: A review [J]. Acta Biomaterialia, 2008, 4(4): 773-782.
- [4] Li Q A, Zeng Y J, Tang X Y. The applications and research progresses of nickel-titanium shape memory alloy in

- reconstructive surgery [J]. *Australasian Physical & Engineering Science in Medicine*, 2010, 33(2): 129-136.
- [5] Valiev R, Gundero D, Prokofiev E, et al. Nanostructuring of TiNi Alloy by SPD Processing for Advanced Properties [J]. *Materials Transaction*, 2008, 49(1): 97-101.
- [6] Zheng C Y, Nie F L, Zheng Y F, et al. Enhanced in vitro biocompatibility of ultrafine-grained biomedical NiTi alloy with microporous surface [J]. *Apply Surface Science*, 2011, 257(21): 9086-9093.
- [7] Das K, Bose S, Bandyopadhyay A. Surface modifications and cell-materials interactions with anodized Ti [J]. *Acta Biomaterialia*, 2007, 3(4): 573-585.
- [8] Cui X Y, Kim H M, Kawashita M, et al. Apatite formation on anodized Ti-6Al-4V alloy in simulated body fluid [J]. *Metals and Materials International*, 2010, 16(3): 407-412.
- [9] Chu C L, Wang R M, Yin L H, et al. Effects of anodic oxidation in H₂SO₄ electrolyte on the biocompatibility of NiTi shape memory alloy [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(20): 3512-3514.
- [10] Kokubo T, Kushitani H, Sakka S, et al. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1990, 24(6): 721-734.
- [11] Li Panjian, Kangasniemi I, Groot K, et al. Bone-like Hydroxyapatite Induction by a Gel-Derived Titania on a Titanium Substrate [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77(5): 1307-1312.

作者地址: 江苏省镇江市京口区学府路 301 号 212013
 江苏大学 机械学院
 Tel: (0511) 8879 205
 E-mail: xjxu67@ujs.edu.cn

 • 学术动态 •

“2012 再制造国际论坛”胜利召开

2012年9月19~21日,由国家发展和改革委员会、工业和信息化部、中国工程院等单位主办,再制造技术国家重点实验室承办的“2012再制造国际论坛”在北京国际会议中心胜利召开,中国工程院院士、再制造技术国家重点实验室徐滨士院士担任论坛主席。

来自中国、美国、英国、德国、波兰、丹麦等国家的政府机关、专家学者、工程师和企业家等260余名代表出席论坛,相互交流了近年来再制造领域的最新研究成果,探讨了再制造领域的创新热点问题,分析了再制造产业的发展形势,共议了促进再制造国际交流合作的措施,展示了国内再制造最新产品和技术。

中国工程院常务副院长潘云鹤院士、国家发展和改革委员会资源节约和环境保护司何炳光司长、工业和信息化部节能与综合利用司高东升副司长、美国商务部商务公使 William Zarit、欧洲汽车零部件再制造协会副主席 Fernand、国家标准化管理委员会装备处王军伟处长等国内外领导出席论坛并致辞。

再制造技术国家重点实验室徐滨士院士、北京化工大学高金吉院士、欧洲再制造技术中心主任 Rolf 教授等研究所代表;美国卡特彼勒再制造事业部亚太区总经理 Frank Li、中国一汽集团副总工程师李骏博士、中国重汽集团总裁助理胡伯康、新疆油田副总工程师张学鲁、德国 BU 汽车公司总裁 Buecker 教授等企业代表分别在论坛上作了精彩报告。

论坛期间,同时组织召开了“中波科学家和工程师高峰论坛”和“2012再制造国际展览”。

论坛的召开充分展示了国内和国际最新再制造研究成果,对推进我国再制造产业与国际接轨具有积极作用。

(再制造技术重点实验室 史佩京 供稿)