文章编号: 1004-0609(2013)07-1931-06

超细晶 TiNi 合金电化学抛光表面的生物相容性

许晓静,张体峰,凌智勇,盛新兰,刘 敏,牛小丫,朱利华

(江苏大学 先进制造与现代装备技术工程研究院,镇江 212013)

摘 要:采用电化学抛光工艺对常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金的表面进行改性,分析经电化学抛光后其表面 形貌、耐腐蚀性能、微动摩擦磨损性能和生物活性。结果表明:与常规 TiNi 合金电化学抛光表面相比,超细晶 TiNi 合金电化学抛光表面具有更多的小尺寸(纳米尺度)蚀坑、更优的抗模拟体液电化学腐蚀性能(后者的腐蚀速率 是前者的 1/5)、更小的摩擦因数、更好的耐磨性以及更高的生物活性(后者在模拟体液中 Ca-P 层的生长速率是前 者的 2.8 倍)。分析认为,以上性能变化是 TiNi 合金组织超细化使其晶体缺陷增多所致。 关键词:超细晶 TiNi 合金; 电化学抛光;表面形貌;耐腐蚀性能;微动摩擦磨损性能;生物活性

中图分类号: TG 174.4 文献标志码: A

Biocompatibility of electrochemical polished ultrafine-grained TiNi alloy

XU Xiao-jing, ZHANG Ti-feng, LING Zhi-yong, SHENG Xin-lan, LIU Min, NIU Xiao-ya, ZHU Li-hua

(Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The surfaces of conventional and ultrafine-grained TiNi alloys were modified by the electrochemical polishing process. The surface morphology, corrosion resistance, fretting friction and wear properties and bioactivity of electrochemical polished surface on conventional TiNi alloy and ultrafine-grained TiNi alloy were investigated. The results show that, compared with the electrochemical polished surface of conventional TiNi alloy, the electrochemical polished surface of ultrafine-grained TiNi alloy has more nano-scale corrosion pits, better corrosion resistance (the corrosion rate of the latter is 1/5 of that of the former) in the Kokubo simulated body fluid, lower friction coefficient, better wear resistance and higher bioactivity (the growth rate of Ca–P layer immersed in simulated body fluid is 2.8 times of that of the former). It is believed that the improvements mentioned above are caused by the increase of crystal defects due to the microstructure ultrafinement.

Key words: ultrafine-grained TiNi alloy; electrochemical polishing; surface morphology; corrosion resistance; fretting friction and wear properties; bioactivity

TiNi 合金以其形状记忆效应、超弹性、良好的生物相容性、耐磨性及耐腐蚀性而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]。与现有 TiNi 合金相比,采用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,是一种很有应用前景的生物医用金属

材料[2]。

近年来,纳米尺度形貌备受关注,大量的研究证 明,纳米尺度形貌能有效地提高生物医用材料的生物 活性^[3-6]。电化学抛光是生物医用金属材料常用的表面 处理方法^[7-9]。生物医用 TiNi 合金组织超细化,由于 晶界等晶体缺陷显著增多,导致易被腐蚀点增多,因

收稿日期: 2012-04-23; 修订日期: 2013-03-22

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资助项目(1211110001)

通信作者: 许晓静,教授,博士; 电话: 0511-88792058; 传真: 0511-88792058; E-mail: xjxu67@ujs.edu.cn

此可以通过电化学抛光获得更高密度纳米尺度形貌。

本文作者研究 TiNi 合金组织超细化对其电化学 抛光表面的形貌、耐腐蚀性能、摩擦磨损性能和生物 活性的影响,以期为生物医用金属材料的发展提供科 学依据。

1 实验

所用 TiNi 合金为市购常规 TiNi 合金和经过大塑 性变形制取的超细晶 TiNi 合金。超细晶 TiNi 合金的 TEM 像如图 1 所示。合金经砂纸打磨、抛光后用丙酮 进行超声波清洗。抛光前,采用 17%(质量分数)稀硫 酸溶液对合金进行活化处理 3~5 min。电化学抛光电 解液由浓磷酸(*p*=1.68 g/mL)、浓硫酸(*p*=1.84 g/mL)和 纯化水按照一定的比例混合制得,电解溶液温度为 80~90 ℃,直流电压为 10~12 V,频率为 800 Hz,处 理时间为 60 s。



图 1 超细晶 TiNi 合金的 TEM 像 Fig. 1 TEM image of ultrafine-grained TiNi alloy

采用带有 X 射线能谱仪(EDS)的 JEOL JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察经 电化学抛光表面及在模拟体液中浸泡21d后合金表面 的形貌和成分。采用 WYKO-NT1100表面形貌三维测 量仪测量经电化学抛光后合金表面的粗糙度,测量速 度为100 μm/s,视场范围为0.8~4.8 mm,垂直分辨率 为10 nm(*R*_a)。采用 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪 (日本理学公司生产)进行物相分析,扫描速度为 7 (°)/min,步宽为0.01°,Cu 靶,管电流为200 mA,扫 描范围为 10°~90°。采用电化学动态极化测试分析合 金在室温 Kokubo 人体模拟体液中的电化学腐蚀特性。 采用 MGW-01 型高频往复微动摩擦磨损试验机测试 经电化学抛光后合金表面的摩擦磨损性能,摩擦对偶 件采用直径为4mm的 Si₃N₄球,载荷为1N,时间为 10min,频率为20Hz,位移幅值为0.4~0.5mm,室 温 Kokubo 模拟体液。生物活性采用体外模拟体液 (Simulated body fluid, SBF)诱导 Ca-P 涂层生长(单位 面积质量增加量)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(1L)的成分为 7.996 g NaCl、0.35 g NaHCO₃、0.224 g KCl、0.278 g K₂HPO₄·3H₂O、0.228 g MgCl₂·6H₂O、0.278 g CaCl₂、 0.071 g Na₂SO₄和 6.057 g (CH₂OH)₃CNH₂,其余为 H₂O(用 HCl 调节 pH 至 7.4 (36.5 °C))^[10]。

2 实验结果

2.1 表面形貌与化学成分

图 2 所示为经电化学抛光后 TiNi 合金表面的 SEM 像及其 EDS 能谱。从 SEM 像可以看出,与常规 TiNi 合金电化学抛光表面相比,超细晶 TiNi 合金电化 学抛光表面具有更多纳米尺度的蚀坑。从 EDS 能谱可 以看出,电化学抛光都未引入其他元素至合金表面。 表 1 所列为电化学抛光合金表面的粗糙度。由表 1 可 以看出,超细晶 TiNi 合金电化学抛光表面的表面粗糙 度相对较小。

2.2 耐腐蚀性能

图 3 所示为电化学抛光合金在室温 Kokubo 模拟 体液中的动电位极化曲线。表 2 所列为其自腐蚀电位 (φ_o)、腐蚀电流密度(J_o)、腐蚀速率(R)。由表 2 可以看 出,相比之下,超细晶 TiNi 合金电化学抛光表面的腐 蚀电流密度和腐蚀速率大幅降低(后者是前者的 1/5), 说明超细晶 TiNi 合金电化学抛光表面的抗腐蚀性能 大幅提高。

以上实验结果说明,大变形材料组织超细化后其 抗腐蚀性能提高,这一结论已被证实^[11],本实验中超 细晶 TiNi 合金的抗腐蚀性提高,这一方面是因为材料 活性增加,促进抗腐蚀被动膜的形成,增加腐蚀阻力; 另一方面是因为材料晶界面积增加,晶界上的杂质偏 聚程度减轻,晶界与晶内的电位差减小。

2.3 摩擦磨损性能

图 4 所示为电化学抛光试样表面摩擦因数随磨损时间变化。由图 4 可以看出,与常规 TiNi 合金电化学



图 2 电化学抛光合金表面的 SEM 像和 EDS 能谱

Fig. 2 SEM images ((a1), (a2)) and EDS spectra ((b1), (b2)) of electrochemical polished surfaces on conventional TiNi alloy ((a1), (b1)) and ultrafine-grained TiNi alloy ((a2), (b2))

表1 电化学抛光合金表面的粗糙度

 Table 1
 Surface roughness of alloys after electrochemical polishing

Sample	<i>R</i> _a /nm	R _q /nm	<i>R</i> t/nm
Conventional TiNi alloy	95.18	149.69	10.44
Ultrafine-grained TiNi alloy	82	106.68	2.99

 R_a —Arithmetic mean deviation of profile; R_q —Root mean square roughness; R_t —Maximum height of profile.



图 3 电化学抛光试样在室温 Kokubo 模拟体液中的动电位 极化曲线

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of electrochemical polished samples in Kokubo simulated body fluid at room temperature

表 2 电化学抛光试样在室温 Kokubo 模拟体液中的动电位 参数

Table 2Potentiodynamic parameters of electrochemicalpolished samples in simulated body fluid at room temperature

Sample	$J_{\rm o}/(\mu {\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2})$	$arphi_{ m o}/{ m V}$	$R/(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$
Conventional TiNi	7.0263	-0.465 31	0.091 948
Ultrafine-grained TiNi	1.4246	-0.545 17	0.018 643

抛光表面相比,超细晶 TiNi 合金电化学抛光表面具有 较小的摩擦因数,其平均值分别约为 0.113 9 和 0.098 2。

图 5 所示为电化学抛光试样表面磨痕的 SEM 像 及其 EDS 能谱。从低倍形貌可以看出,超细晶 TiNi 合金电化学抛光表面的磨损宽度明显较窄,说明其耐 磨性能较优。从 EDS 能谱可以看出,超细晶 TiNi 合 金磨损表面含有模拟体液的元素(Si、P)亦较少。从高 倍形貌可以看出,超细晶 TiNi 合金磨损表面较为平 坦,腐蚀坑较少,这与前述电化学腐蚀性能测试结果 是一致的。

以上实验结果说明,超细晶 TiNi 合金电化学抛光 表面具有较小的摩擦因数和较优的耐磨性能,一方面 是因为材料组织超细化后其硬度提高;另一方面是因



图 4 电化学抛光试样表面摩擦因数随磨损时间的变化



为电化学抛光表面具有更多纳米尺度蚀坑,有助于驻 存模拟体液,起到润滑作用,降低粘着磨损倾向。此 外,耐磨性能的提高还可能与材料的抗腐蚀性能提高 有关。

2.4 体外生物活性

图 6 所示为试样电化学抛光表面在模拟体液中浸

泡 21 d 后表面的 SEM 像及其 EDS 能谱。由图 6 可以 看出, Ca-P 层都表现为典型的层状结构生长^[12-15], 完整地覆盖基体, Ca 与 P 的摩尔比分别为 1.46 和 1.53。 表 3 所列为 Ca-P 层的生长速率。可以看出, 超细晶 TiNi 合金电化学抛光表面 Ca-P 层的生长速率大幅提 高(后者是前者的 2.8 倍), 说明 TiNi 合金的组织超细 化大幅提高了其电化学抛光表面的生物活性。

图 7 所示为电化学抛光试样表面在模拟体液中浸 泡 21 d 后 Ca-P 层的 XRD 谱。由图 7 可以看出, XRD 谱中除了来自基体的 TiNi 衍射峰外, 其余的衍射峰都 为磷灰石(Apatite)的衍射峰, 说明 Ca-P 层的相组成主 要为磷灰石。

以上实验结果说明,TiNi 合金大应变变形组织超 细化显著提高了其电化学抛光表面的抗腐蚀性、摩擦 磨损性能和生物活性。TiNi 合金超细化使其电化学抛 光表面的生物活性提高,一方面是因为材料表面纳米 尺度蚀坑增多、表面粗糙度增加,有利于磷灰石的成 核与生长^[16];另一方面,抗腐蚀性能的提高,也有助 于已沉积 Ca-P 层与基材表面的结合,降低 Ca-P 层的 脱落、回溶倾向。



图 5 电化学抛光试样摩擦磨损表面磨痕的 SEM 像和 EDS 能谱

Fig. 5 SEM images ((a1), (a2)) and EDS spectra ((b1), (b2)) of worn tracks of electrochemical polished surface on conventional TiNi alloy (a1), (b1)) and ultrafine-grained TiNi alloy ((a2), (b2))



Fig. 6 SEM images ((a1), (a2)) and EDS spectra ((b1), (b2)) of Ca–P layer on surface of electrochemical polished samples after immersed in simulated body fluid for 21 d: (a1), (b1) Conventional TiNi alloy; (a2), (b2) Ultrafine-grained TiNi alloy

表3 电化学抛光试样表面 Ca-P 层的生长速率

 Table 3
 Growth rate of Ca-P layer on surface of electrochemical polished samples

Sample	Growth rate/($g \cdot m^{-2}$)
Conventional TiNi alloy	20.29
Ultrafine-grained TiNi alloy	58.07



图 7 在模拟体液中浸泡 21 d 后电化学抛光试样表面 Ca-P 层的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of Ca-P layer on surface of electrochemical polished samples after immersed in simulated body fluid for 21 d

3 结论

1) 超细晶 TiNi 合金电化学抛光表面比常规 TiNi 合金电化学抛光表面具有更多纳米尺度的蚀坑、更优 的抗模拟体液电化学腐蚀性能(后者的腐蚀速率是前 者的 1/5)、更小的摩擦因数、更好的耐磨性能(后者的 磨痕宽度较前者明显较窄)以及更高的生物活性。

2) 经电化学抛光处理后,常规 TiNi 合金和超细 晶 TiNi 合金试样在模拟体液中浸泡 21 d 后,其表面 都被 Ca-P 层完整覆盖,Ca-P 层都表现为典型的层状 结构生长,其中,Ca 与 P 的摩尔比分别为 1.46 和 1.53, Ca-P 层的相组成都主要为磷灰石,表明超细晶 TiNi 合金电化学抛光表面具有更高的生物活性。

REFERENCES

- MACHADO L G, SAVI M A. Medical applications of shape memory alloys[J]. Brazilian Journal of Medical Biological Research, 2003, 36(6): 683–691.
- [2] VALIEV R, GUNDERO D, PROKOFIEV E, PUSHIN V, ZHU Y T. Nanostructuring of TiNi alloy by SPD processing for advanced properties[J]. Materials Transactions, 2008, 49(1):

97-101.

- [3] PARK J W, KIM Y J, PARK C H, LEE D H, KO Y G, JANG J H, LEE C S. Enhanced osteoblast response to an equal channel angular pressing-processed pure titanium substrate with microrough surface topography[J]. Acta Biomaterialia, 2009, 5(8): 3272–3280.
- [4] TRUONG V K, LAPOVOK R, RUNDELL S, WANG J Y, FLUKE C J, CREWFORD R J, IVANOVA E P. The influence of nano-scale surface roughness on bacterial adhesion to ultrafine-grained titanium[J]. Biomaterials, 2010, 31(13): 3674–3683.
- [5] MENDONÇA G, MENDONÇA D B S, ARAGÃO F J L, COOPER L F. Advancing dental implant surface technology— From micron- to nano-topography[J]. Biomaterials, 2008, 29(28): 3822–3835.
- [6] VENKATSURYA P K C, THEIN-HAN W W, MISRA R D K, SOMANI M C, KARJALAINEN L P. Advancing nanograined/ultrafine-grained structures for metal implant technology: Interplay between grooving of nano/ultrafine grains and cellular response[J]. Materials Science and Engineering C, 2010, 30(7): 1050–1059.
- [7] TAJIMA K, HIRONAKA M, CHEN K K, NAGAMATSU Y, KAKIGAWA H, KOZONO Y. Electropolishing of CP titanium and its alloys in an alcoholic solution-based electrolyte[J]. Dental Materials Journal, 2008, 27(2): 258–265.
- [8] WU W, LIU X J, HAN H M, YANG D Z, LU S D. Electropolishing of NiTi for improving biocompatibility[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2008, 24(6): 926–930.
- [9] CHUCL, WANGRM, HUT, YINLH, PUYP, LINPH, WUSL, CHUNGCW, YEUNGKWK, CHUPK. Surface structure and biomedical properties of chemically polished and electropolished NiTi shape memory alloys[J]. Materials Science

and Engineering C, 2008, 28(8): 1430-1434.

- [10] KOKUBO T, KUSHITANI H, SAKKA S, YAMAMURO T. 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 P J, KANGASNIEMI I, GROOT K, KOKUBO T. Bonelike hydroxyapatite induction by a gel-derived titania on a titanium substrate[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(5): 1307–1312.
- [12] SONG D, MA A B, JIANG J H, LIN P H, YANG D H. Corrosion behavior of ultra-fine grained industrial pure Al fabricated by ECAP[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(5): 1065–1070.
- [13] MIYAMOTO H, HARADA K, MIMAKI T, VINOGRADOV A, HASHIMOTO S. Corrosion of ultra-fine grained copper fabricated by equal-channel angular pressing[J]. Corrosion Science, 2008, 50(5): 1215–1220.
- [14] BALYANOV A, KUTNYAKOVA J, AMIRKHANOVA N A, STOLYAROV V V, VALIEV R Z, LIAO X Z, ZHAO Y H, JIANG Y B, XU H F, LOWE T C, ZHU Y T. Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti[J]. Scripta Materialia, 2004, 51(3): 225–229.
- [15] VINOGRADOV A, MIYAMOTO H, MIMAKI T, HASHIMOTO S. Corrosion, stress corrosion cracking and fatigue of ultra-fine grain copper fabricated by severe plastic deformation[J]. Annales de Chimie Science des Matériaux, 2002, 27(3): 65–75.
- [16] CHEN X B, LI Y C, HODGSON P D, WEN C. The importance of particle size in porous titanium and nonporous counterparts for surface energy and its impact on apatite formation[J]. Acta Biomaterialia, 2009, 5(6): 2290–2302.

(编辑 陈卫萍)