第 24 卷第 4 期 中国有色金属学报 2014 年 4 月
Volume 24 Number 4 The Chinese Journal of Nonferrous Metals April 2014
文章编号：1004-0609(2014)04-1014-06

微弧氧化对常规和超细 TiNi 合金表面性能的影响

朱利华，许晓静，刘　敏，牛小丫，陈婷卓

(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：研究微弧氧化−水热处理对常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金表面形貌、膜−基结合力和抗微动摩擦磨损性能的影响。结果表明：与常规 TiNi 合金微弧氧化涂层相比，超细晶 TiNi 合金微弧氧化涂层表面具有较高的 n(Ca)/n(P)(0.85)、较低的摩擦因数(0.027)、较高的膜基结合力(10 N)、较高的抗微动摩擦磨损性(磨痕宽度 0.27 mm)；在经过 48 h 的水热处理后，超细晶 TiNi 合金微弧氧化涂层表面具有较高的 n(Ca)/n(P)(1.79)，接近标准 HA 的 n(Ca)/n(P)(1.67)；TiNi 合金的组织超细化能大幅度提高 TiNi 合金微弧氧化−水热处理涂层表面的抗微动摩擦磨损性和表面活性。

关键词：超细晶 TiNi 合金；微弧氧化；水热处理；表面形貌；微动摩擦；磨损；膜−基结合力
中图分类号：TG 174.4　　**文献标志码**：A

Effects of micro-arc oxidation on surface properties of conventional and ultrafine-grained TiNi alloy

ZHU Li-hua, XU Xiao-jing, LIU Min, NIU Xiao-ya, CHEN Ting-zhuo

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

Abstract: The surface morphology, adhesion of film and substrate, fretting friction and wear properties and bioactivity of conventional TiNi alloy and ultrafine-grained TiNi alloy treated by micro-arc oxidation and heat-treatment were investigated. The results show that, compared with the conventional TiNi alloy, the mircro-arc oxidiation coating surfaces of ultrafine-grained TiNi alloy have higher surface activity (the n(Ca)/n(P) is 0.85), lower friction coefficient (0.027) with higher fretting wear resistance, narrower wear scar width (0.27 mm), better adhesion of film-substrate adhesion (10 N) and much higher surface activity with the n(Ca)/n(P)(1.79) (which is closer to the standard n(Ca)/n(P) of HA (1.67)) after heat-treatment for 48 h. The present results illustrate that the ultrafinement processing of microstructure is an effective way to improve fretting wear resistance and bioactivity.

Key words: ultrafine-grained TiNi alloy; micro-arc oxidation; hydrothermal treatment; surface morphology; fretting friction; wear; film-substrate adhesion

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]。大量的研究证明，纳米尺度形貌能有效提高生物医用材料的生物活性[2−5]。通过等通道转角挤压制备的超细晶 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新型生物医用金属材料[6]。

但作为骨替代材料，TiNi 合金表面性质和结构与骨组织差异太大，不能与骨组织形成化学骨性结合，也就是没有骨传导、骨整合作用，严重阻碍了钛合金在骨替代领域中的推广，同时，由于 TiNi 合金中 Ni

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)
收稿日期：2013-07-18；**修订日期**：2013-10-28
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

含量较高[7−8]，对热处理的敏感性[9−11]以及 TiNi 植入体形态的复杂性，因此，必须对医用 TiNi 合金进行表面改性处理。

微弧氧化是将 A1、Ti、Mg 等阀金属置于电解质水溶液中，用电化学方法在材料的表面产生火花放电斑点，然后在热化学、等离子体化学和电化学的共同作用下生成陶瓷层[12]。已有研究证明微弧氧化方法在 TiNi 形状记忆合金表面所制备的膜层与基体具有很高的结合强度和很好的耐腐蚀性。微弧氧化制备的氧化陶瓷膜具有多孔表面，有利于与其他改性方法复合而制备各种所需的膜层[13]。HA 的合成方法有水热法[14]、溶胶−凝胶法、机械化学法、共沉淀法等水热合成法是指在一个密闭压力容器内，以水溶液为反应介质，通过对反应容器加热，使得在一般情况下难溶或者不溶的物质溶解并重新结晶。

晶粒细化是提高材料综合性能的一种有效方法。因此，将微弧氧化技术和后续水热合成法引用到常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金表面改性中，研究 TiNi 合金组织超细化对其微弧氧化涂层表面的形貌、膜−基结合力、摩擦磨损性能以及后续水热合成对超细晶 TiNi 合金微弧氧化表面性能的影响，以期为生物医用金属材料的发展提供实验依据。

1　实验

试验所用 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 Ti 合金的 TEM 形貌如图 1 所示。合金经砂纸打磨、抛光后，再用丙酮和酒精进行超声波清洗。接着采用成都普斯特电气有限公司生产的 MAO-I 微弧氧化电源制备涂层，采用恒电压方式在含有 0.04 mol/L 的磷酸二氢钠和 0.02 mol/L 乙酸钙的电解液中采用电压为 370 V，脉冲频率为 60 Hz，占空比为±45%，实验时间为 5 min。最后将经微弧氧化处理后的试样放入高压反应釜中，氨水调节 PH 值为 13~14，在 190 ℃的条件下保温 48 h。

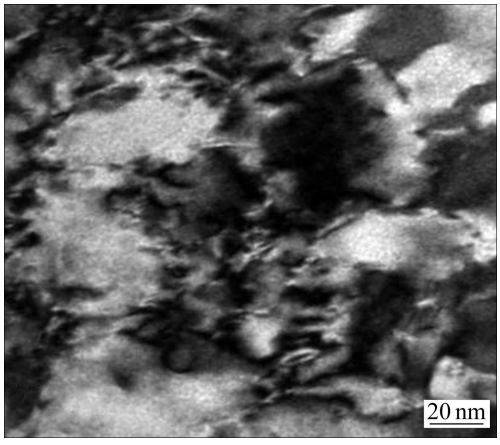

图 1　超细晶 TiNi 合金的 TEM 形貌

Fig. 1　TEM morphology of ultrafine-grained TiNi

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)观察分析合金微弧氧化表面及水热处理后的涂层表面的表面形貌。采用 D/max−2500PC 型 X 衍射仪(日本理学产)对合金微弧氧化表面及水热处理后的涂层表面进行物相分析，扫描速度为 7 (°)/min、步宽 0.01°、Cu 靶、管流 200 mA，扫描角度为 10°~90°。采用 MGW−01 型高频往复微动摩擦磨损试验机测试微弧氧化涂层表面摩擦磨损性能，摩擦对偶件采用直径为 4 mm 的 Si_3N_4 球，载荷 1 N，时间 10 min，频率 20 Hz，位移幅值 0.4~0.5 mm，室温 Kokubo 模拟体液。Kokubo 人体模拟体液的成分为 7.996 g NaCl, 0.35 g $NaHCO_3$, 0.224 g KCl, 0.278 g $K_2HPO_4·3H_2O$, 0.228 g $MgCl_2·6H_2O$, 0.278 g $CaCl_2$, 0.071 g Na_2SO_4, 6.057 g $(CH_2OH)_3CNH_2$，其余为 H_2O[用 HCl 调整 pH 至 7.4 (36.5 ℃)] [15]。采用 MFT−4000 型涂层附着力自动划痕仪测量维护养护涂层与基体之间的界面结合力。试验载荷 30N，加载速率 10 N/min，金刚石压头的锥角 120°，划痕长度 3 mm。

2　结果与分析

2.1　微弧氧化

2.1.1　表面形貌与化学成分

图 2 所示为恒定电压、脉冲频率、n(Ca)/n(P)、反应时间和占空比分别为 370V、60Hz、5:1、5min、45%时，常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金微弧氧化膜层的 SEM 形貌和 EDS 谱。从图 2(a)和(b)可以看出，与常规 TiNi 合金微弧氧化涂层表面相比，超细晶 TiNi 合金微弧氧化涂层表面表现出较明显的微弧氧化多孔特征，孔洞较为致密。从热力学角度考虑,微弧氧化反应加速的驱动力是由于含有大量晶界、亚晶界等晶体缺陷储存有大量额外能量。而由于组织的超细化一方面使得晶界等晶体缺陷增多、自由能和扩散能增强，为微弧氧化提供了更多的能量和扩散通道，导致放电通道增多；另一方面组织的超细化有利于增加材料表面的化学反应速度和元素的扩散能力，从而在表面形成了更多的孔洞。而从 EDS 分析谱中可以看出，超细晶 TiNi 合金微弧氧化涂层表面 Ca、P 含量略多于常规

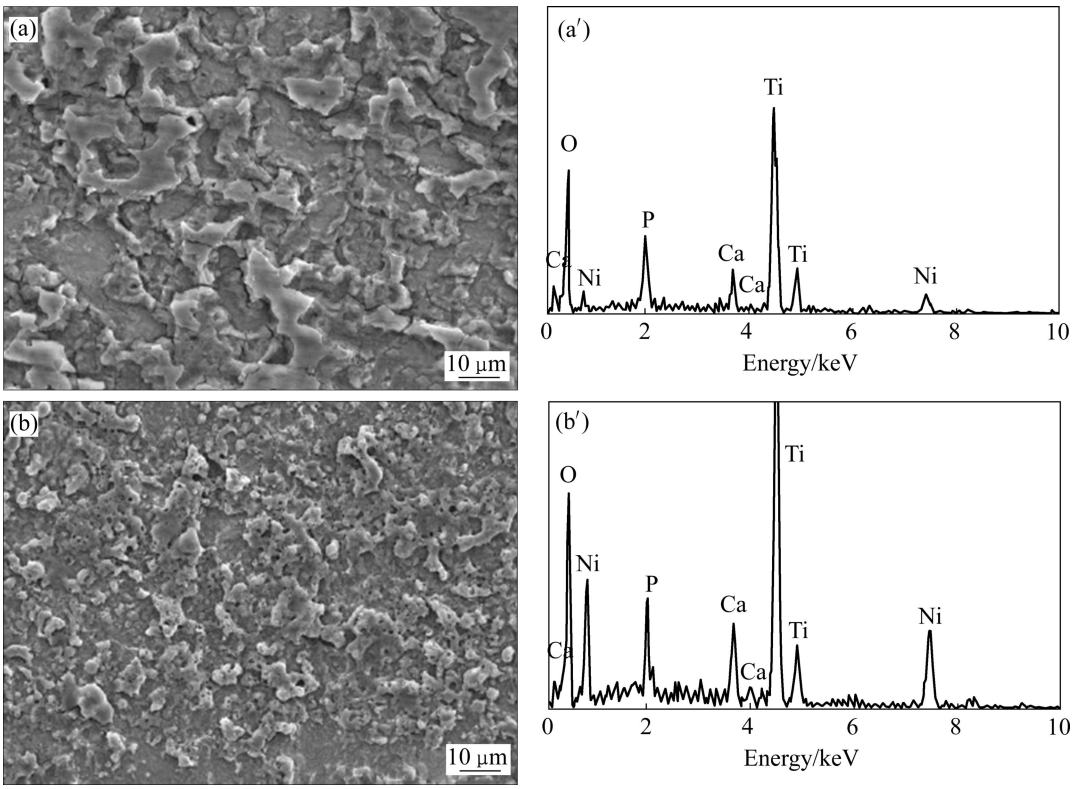

图 2 微弧氧化表面 SEM 像和成分 EDS 谱

Fig. 2 SEM images and EDS spectra of MAO coatings of conventional((a), (a′)) and ultrafine-grained((b), (b′)) TiNi

TiNi 合金微弧氧化涂层表面 Ca、P 含量，其对应的 n(Ca)/n(P)分别为 0.85 和 0.5。

图 3 所示为氧化膜的 XRD 谱。由图 3 可以看出，常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金表面均出现 TiO_2 衍射峰，未出现晶态羟基磷灰石(HA)。

2.1.2 膜−基结合力

图 4 所示为输出电压、反应时间、n(Ca)/n(P)、脉冲频率和占空比分别为 370 V、5 min、5:1、60 Hz 和 45%时常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金表面氧化膜的划痕测试谱。测定膜基结合力的关键是临界载荷的确定。本实验中采用摩擦力曲线法来判断临界载荷。由图 4 可以看出，与常规 TiNi 合金相比，超细晶 TiNi 合金与其微弧氧化涂层之间具有较高的膜基结合力，前者约为 9 N，后者约为 10 N。这可能是 TiNi 合金组织的超细化使得晶体缺陷显著增多、自由能和扩散能力显著增加，从而给表面涂层改性层的形核、生长提供了额外的能量和扩散通道，具有提高表面涂层改性层性能与界面结合的作用。

2.1.3 摩擦磨损性能

图 5 所示为在微弧氧化参数分别为 370 V、5 min、60 Hz、n(Ca)/n(P)=5 时，常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金微弧氧化表面的摩擦因数随磨损时间变化关系。

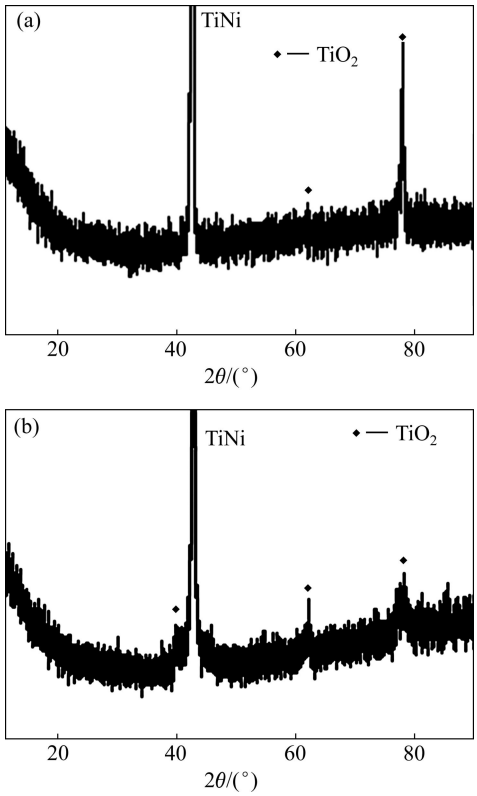

图 3 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金微弧氧化涂层 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of MAO coatings on conventional(a) and ultrafine-grained(b) TiNi

由图 5 可知，在载荷 1N、时间为 10 min、频率为 20 Hz、对磨球件为 Si_3N_4、室温 SBF 润滑条件下常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金微弧氧化表面均表现出来很好的抗微动摩擦磨损性能，其对应到平均摩擦因数分别为 0.0297 和 0.027。但与常规 TiNi 合金表面微弧氧化膜相比，超细晶 TiNi 合金表面氧化膜具有更低的摩擦因数。这可能是因为超细晶 TiNi 合金表面存在更多的孔洞，贮存模拟体液也较多，因此降低了粘着磨损倾向。

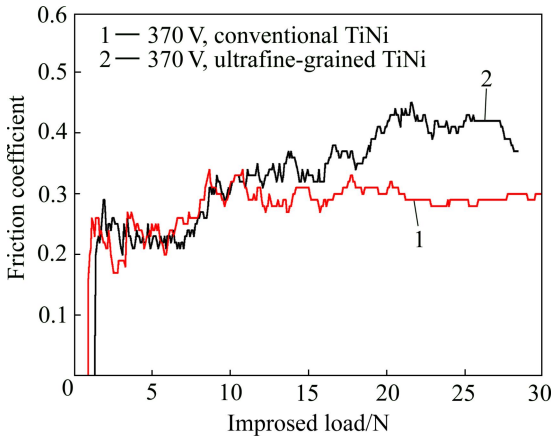

图 4　微弧氧化涂层的划痕测试谱

Fig. 4　Scratch testing spectra of MAO coatings of conventional and ultrafine-grained TiNi

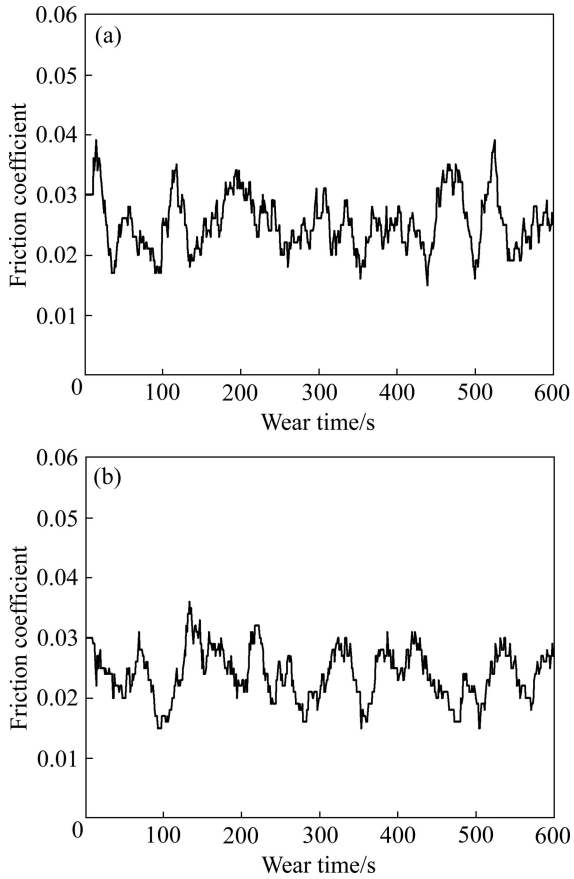

图 5　常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金微弧氧化表面的摩擦因数随磨损时间变化曲线

Fig. 5　Variation curves of friction coefficient with wear time of MAO coatings of conventional (a) and ultrafine-grained (b) TiNi

图 6 所示为恒定电压、脉冲频率、n(Ca)/n(P)、反应时间和占空比分别为 370 V、60 Hz、5:1、5 min、45%时常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金微弧氧化涂层表面磨痕的 SEM 像。从图 6 中可以看出，超细晶 TiNi 合金比常规 TiNi 合金具有较好的耐磨损性能(即磨痕宽度为 0.27 mm)。

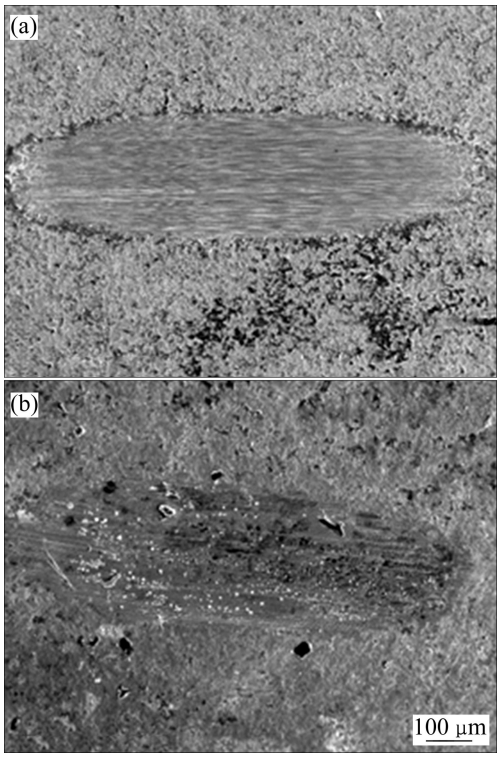

图 6　微弧氧化涂层表面磨痕的 SEM 像

Fig. 6　SEM images of worn tracks of MAO surfaces of conventional(a) and ultrafine-grained(b) TiNi

2.2　水热处理对微弧氧化涂层表面性能的影响

图 7 所示为常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金微弧氧化表面在高温高压反应釜中浸泡 48 h 的 SEM 像和 EDS 谱。由图 7 可以看出，常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金涂层表面均有不同形态的晶态羟基磷灰石(HA)析出，但是超细晶 TiNi 合金表面所沉积的羟基磷灰石(HA)更多。表 1 列出了微弧氧化表面和经水热处理后的微弧氧化表面的 n(Ca)/n(P)的变化情况。从表 1 中得知，经水热处理后的涂层 n(Ca)/n(P) 明显提高，其中超细晶 TiNi 合金的 n(Ca)/n(P)比 TiNi 合金的要大得多，且超细晶 TiNi 合金的 n(Ca)/n(P)=1.79，接近标准 HA 的 n(Ca)/n(P)(1.67)。因此，超细晶 TiNi 合金微

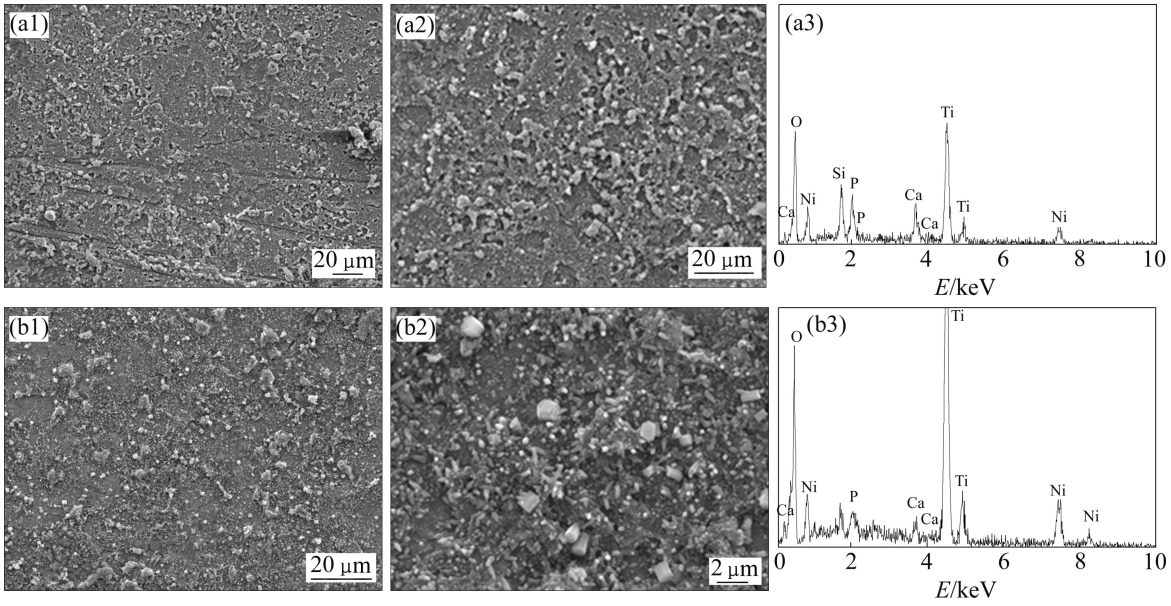

图 7 水热处理 48h 后微弧氧化表面 SEM 像和 EDS 成分

Fig. 7 SEM images and EDS spectra of MAO coatings after hydrothermal treatment for 48 h: (a1), (a2), (a3) Conventional TiNi; (b1), (b2), (b3) Ultrafine-grained TiNi

表 1 微弧氧化后涂层中与水热处理后微弧氧化涂层中 n(Ca)/n(P)

Table 1 n(Ca)/n(P) of anodic oxidized surface

Sample	n(Ca)/n(P) of MAO coating	n(Ca)/n(P) of MAO and hydrothermal coating
Conventional TiNi	0.5	0.75
Ultrafine-grained TiNi	0.85	1.79

弧氧化涂层更利于 Ca、P 的沉积，这可能是由于组织的超细化使得晶界等晶体缺陷增多、自由能和扩散能增强，为微弧氧化提供了更多的能量和扩散通道，使得反应更充分，溶解在涂层表面的 Ca、P 也越多，当放入高温高压反应釜后，涂层中游离出更多的 Ca、P，重新溶解形成更多的 HA。

图 8 所示为经水热处理 48 h 后的微弧氧化表面涂层的 XRD 谱。从图 8 中可以看出，常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金微弧氧化涂层表面除来自氧化表面的衍射峰外，均出现了磷灰石衍射峰，说明钙−磷层的相有晶态磷灰石相。但是超细晶 TiNi 合金比常规 TiNi 合金微弧氧化涂层表面的磷灰石衍射峰多，这说明超细晶 TiNi 合金钙−磷层出现晶态磷灰石的概率高、含量多，这与其水热处理后涂层表面具有较高 n(Ca)/n(P)是一致的。

以上实验结果说明，TiNi 合金组织超细化显著提高了微弧氧化涂层的表面活性(即 n(Ca)/n(P))、孔洞的密度和耐摩擦磨损性能，其机理讨论如下。

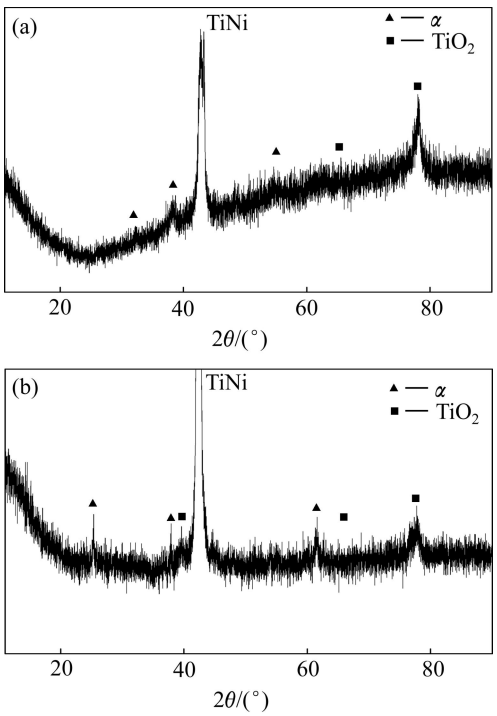

图 8 水热处理 48 h 后的微弧氧化表面涂层的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of MAO coatings after hydrothermal treatment for 48 h: (a) Conventional TiNi; (b) Ultrafine-grained TiNi

TiNi 合金组织超细化显著提高了微弧氧化涂层的表面活性(即 n(Ca)/n(P))和孔洞的密度，这可能是由于组织的超细化使得晶界等晶体缺陷增多、自由能和扩散能增强，为微弧氧化提供了更多的能量和扩散通道，从而在表面形成了更多的孔洞。而自由能的增多也提

供了更多的能量，使得反应加剧，更多的 Ca、P 参与到反应中来，从而使得游离在膜层中的 Ca、P 含量增多，n(Ca)/n(P)增大。

TiNi 合金组织超细化显著提高了微弧氧化涂层的耐摩擦磨损性能，这可能一方面是因为材料组织超细化后其硬度提高，另一方面是因为超细晶 TiNi 合金微弧氧化表面表现出显著的微弧氧化多孔特征，即存在更多的孔洞，因此贮存模拟体液也较多，降低了粘着磨损倾向[16]。

3　结论

1) 当恒定电压、脉冲频率、n(Ca)/n(P)、反应时间和占空比分别为 370 V、60 Hz、5、5 min、45%时，与常规 TiNi 合金微弧氧化涂层相比，超细晶 TiNi 合金微弧氧化涂层表面具有更高的 n(Ca)/n(P) (0.85)、较高的膜基结合力(10 N)、更低的摩擦因数(0.027)、较高的抗微动摩擦磨损性(磨痕宽度 0.27 mm)。同时，超细晶 TiNi 合金微弧氧化涂层表面具有明显的微弧氧化多孔特征。

2) 常规 TiNi 合金和超细晶 TiNi 合金微弧氧化涂层表面在经过 49 h 的水热处理后，涂层表面均析出了羟基磷灰石(HA)，但是超细晶 TiNi 合金的 n(Ca)/n(P)比 TiNi 合金的要大得多(1.79)，超细晶 TiNi 合金的 n(Ca)/n(P)接近标准 HA 的 n(Ca)/n(P)。

REFERENCES

[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] VENKATSURYA P, 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.

[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 nanotopography[J]. Biomaterials, 2008, 29(28): 3822−3835.

[6] VALIEV R, GUNDEROV D, PROKOFIEV E, PUSHIN V, ZHU Yun-tian. Nanostructuring of TiNi alloy by SPD processing for advanced properties[J]. Materials Transactions, 2008, 49(1): 97−101

[7] MCKAY G C, MACNAIR R, MACDONALD C, GRANT M H. Interactions of orthopaedic metals with an immortalized rat osteoblast cell line[J]. Biomaterials, 1996, 17(17): 1339−1344.

[8] CHENG F T, SHI P, MAN H C. A preliminary study of TiO_2 deposition on NiTi by a hydrothermal method[J]. Surf Coat Tech, 2004, 187(1): 26−32.

[9] RONDELLI G. Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy[J]. Biomaterials, 1996, 17(20): 2003−2008.

[10] SHABALOVSKAYA S A. Surface, corrosion and biocompability aspects of Nitinol as an implant material[J]. Bio-medicinal Material Engineering, 2002, 12(1): 69−109.

[11] BOGDANSKI D M, KOLLER M, MULLER D, MUHR G, BRAM M, BUCHKREMER H P, STOVER D, CHOI J, EPPLE M. Easy assessment of the biocompatibility of Ni-Ti alloys by in vitro cell culture experiments on a functionally graded Ni-NiTi-Ti material[J]. Biomaterials, 2002, 23(23): 4549−4555.

[12] 钟涛生, 蒋百灵, 李均明. 微弧氧化技术的特点、应用前景及其研究方向[J]. 电镀与涂饰, 2005(6): 47−50.
ZHONG Tao-sheng, JIANG Bai-ling, LI Jun-ming. Characteristics, applications and research direction of micro-arc oxidation technology[J]. Electroplating & Finishing, 2005(6): 47−50

[13] 刘　福, 徐吉林, 王福平, 赵连城, 孙德智. 医用 NiTi 合金的表面改性研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(4): 748−752.
LIU Fu, XU Ji-lin, WANG Fu-ping, ZHAO Lian-cheng, SUN De-zhi. Progress on surface modification of biomedical NiTi alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(4): 748−752.

[14] 廖其龙, 徐光亮, 尹光福, 周大利, 郑昌琼, 李晓东. 纳米羟基磷灰石的水热合成[J]. 功能材料, 2002, 33(3): 338−340.
LIAO Qi-long, XU Guang-liang, YIN Guang-fu, ZHOU Da-li, ZHEN Chang-qiong, LI Xiao-dong. Hydrothermal synthesis of nano-hydroxyapatite crystals[J]. Journal of Functional Materials, 2002, 33(3): 338−340.

[15] KOKUBO T, KUSHITANI H, SAKKA S, KITSUGI T, 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.

[16] 许晓静, 张体峰, 凌智勇, 盛新兰, 刘　敏, 牛小丫, 朱利华. 超细晶 TiNi 合金电化学抛光表面生物相容性研究[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(7): 1931−1936.
XU Xiao-jing, ZHANG Ti-feng, LING Zhi-yong, SHENG Xin-lan, LIU Min, NIU Xiao-ya, ZHU Li-hua. Biocompatibility of electrochemical polished ultrafine-grained TiNi alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(7): 1931−1936.

(编辑　李艳红)