

多孔 TiNi 合金表面沉积羟基磷灰石与表征

刘 珏, 李 婧, 刘 超, 刘 敏, 阮建明

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 采用粉末冶金方法, 以 Ti、Ni 纯元素粉末制备近等原子比 TiNi 合金, 并通过仿生溶液生长法对合金进行表面改性。利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线能谱 (EDS) 分析不同烧结温度 (950, 1000, 1050, 1100 °C)、不同孔隙特性的金属基体表面羟基磷灰石相组成和微观结构。结果表明, 采用粉末冶金方法制备的 TiNi 合金孔隙度较高, 仿生矿化后的 XRD 图谱中羟基磷灰石相的衍射峰尖锐。在同等时间、同等矿化条件下, 羟基磷灰石在 1050 和 1100 °C 烧结而成的多孔 TiNi 合金表面结晶度较高, 沉积层较厚, 沉积效果相对较好。在一定范围内, 孔隙率的增加有利于羟基磷灰石的形核与生长; 而尺寸较小的孔洞底部会形成一个低离子浓度区域, 不利于磷灰石的形核与长大。

关键词: TiNi 合金; 羟基磷灰石(HA); 表面改性; 模拟体液(SBF)

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)02-0470-07

TiNi 合金因其独特的形状记忆效应、超弹性和减震特性, 被应用于各种医疗设备, 特别是在骨科手术的应用上尤为广泛。值得一提的是, TiNi 合金由于其独特的形状记忆效应而被应用于血管支架, 目前临床上尚无更好的替代材料, 这是其他钛合金所不具备的独特性能。与传统的致密 TiNi 合金相比, 多孔 TiNi 合金不仅保持了良好的力学性能, 其多孔结构还能促进体液的交换从而有利于骨组织的长入。如今, 多孔 TiNi 已被认为是骨修复或替代上最为理想的金属生物医用材料^[1-3]。而多孔 TiNi 合金密度低、表面积大、渗透率高, 因此可被应用于骨组织替代材料^[4-6]、能量吸收材料^[7]、轻质驱动原件^[8]、氢同位素分离^[9]等多方面。

然而, TiNi 合金是生物惰性材料, 植入人体与骨组织只是机械锁合, 并不能形成牢固的化学结合, 通常会出现种植体结合力不足, 临床愈合时间较长等问题。因此, 通过表面改性对 TiNi 基体表面涂覆具有生物活性的羟基磷灰石涂层十分重要。国内外学者也曾对多孔 TiNi 合金做过表面改性。如东北大学的李强^[10]对多孔 TiNi 合金进行阳极氧化后采用模拟体液浸泡研究不同阳极氧化工艺条件下, 粉末冶金和热爆合成的多孔 TiNi 合金的阳极氧化过程及上述工艺条件对于羟基磷灰石形成的影响。J. X. Zhang 等^[11]以磷酸三乙酯、硝酸钙作为前驱体, 采用溶胶凝胶法在多孔 TiNi

合金表面沉积羟基磷灰石涂层。但这些方法或是需要在一定的高温下进行, 难免改变基体材料的成分或是操作相对复杂^[11]。而仿生矿化方法操作简单, 投入小, 并且在接近人体体温的溶液环境下进行, 是目前钛基合金表面改性的理想方法也是评价材料矿化沉积的有效方法。国内学者如沈阳理工大学的李永华^[12]采用燃烧合成法制备的多孔 $Ti_{50}Ni_{48}Fe_2$ 合金, 并采用化学法即酸液和碱液处理后在模拟体液中浸泡一定时间可在合金表面沉积出羟基磷灰石涂层。国外专家也进一步证明了仿生矿化法的可行性^[13-15]。然而, 上述实验更多是在分析后续表面处理方式对于基体表面涂层生长的影响, 而本研究重点在于系统分析基体自身属性(不同烧结温度、孔隙特性)对于 Ca-P 涂层沉积的影响, 与上述研究侧重点有所不同。

1 实 验

采用粉末冶金法制备 TiNi 合金, 原料选用球形度较好的羰基 Ni 粉, 中位径为 15.32 μm ; Ti 粉为不规则粉末, 中位径为 16.42 μm 。原始粉末性能参数如表 1 所示。高纯 Ti 粉和 Ni 粉以 1:1 的等原子比配制, 经滚筒式球磨机均匀混合, 球料比为 4:1 (质量比), 转速 200 r/min, 混料 4 h 然后进行压制烧结, 烧结温度分别为 950, 1000, 1050, 1100 °C, 保温 3 h。

收稿日期: 2015-01-09

基金项目: 中南大学研究生自主探索创新项目 (2014zzts177); 国家自然科学基金 (51274247); 国家高技术研究发展计划 (“863”计划) (2012BAE06B00)

作者简介: 刘 珏, 女, 1989 年生, 硕士, 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88876644, E-mail: 454486136@qq.com

表 1 原始粉末性能参数

Table 1 Parameters of Ti and Ni powder

	Density/g cm ⁻³	Melting point/°C	Purity/%	Size/μm
Ti	4.54	1670	99.7	16.42
Ni	8.90	1455	99.7	15.32

烧结所得金属基体分别采用 240#, 400#, 800#, 1200#砂纸进行打磨, 以去除表面氧化层。打磨后的基体利用 98%的浓硫酸腐蚀 30 min, 随后在浓度为 5 mol/L 温度 60 °C 的 NaOH 溶液中浸泡 24 h, 然后依次用丙酮、乙醇、去离子水小心清洗, 并烘干备用。

经过上述处理的样品随后浸泡在模拟体液 (SBF, 配方参考 Kokubo^[16]) 中 10 d, 浸泡温度维持在 37 °C, pH 值 7.40。SBF 溶液每 2 d 更换一次, 10 d 后取出样品用去离子水清洗并烘干。

采用扫描电子显微镜 (JSM-5200) 观察基体及其矿化层表面形貌, 采用 X 射线衍射仪 (Rigaku-3014 型) 分析试样表面沉积层的相组成。利用密度仪测定烧结样品的实际密度。根据相对密度公式^[17]:

$$d = \frac{\rho}{\rho_{理}} \times 100\% \quad (1)$$

计算分析样品烧结后的相对密度, 其中, d 为相对密度, ρ 为实际密度, $\rho_{理}$ 为理论密度。

2 结果与分析

2.1 TiNi 基体形貌与物相分析

粉末冶金法制备的多孔 TiNi 合金的孔隙形貌如图 1 所示, 可见明显的三维联通的多孔结构。图像分析测定其平均孔隙尺寸为 250 μm。文献记载, 平均孔隙尺寸在 100~500 μm 的多孔植入物有利于骨组织长入^[12]。从孔隙特性而言, 该合金基本能满足植入物的孔隙要求。

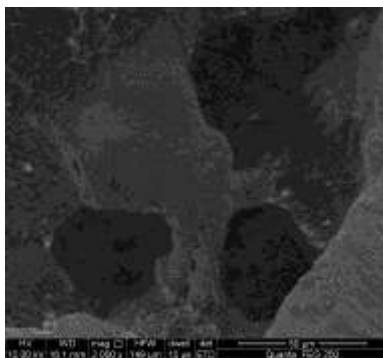


图 1 TiNi 合金孔隙形貌

Fig.1 Pore morphology of TiNi alloy

图 2 为不同温度下烧结的 TiNi 基体的 XRD 物相分析。从图中可以看出, 当烧结温度为 950 °C 时, 烧结不完全, 样品中含有较多的 Ni, 同时还有少量 Ti₂Ni 和 TiNi₃ 次生相存在; 当烧结温度为 1000 °C 时, 没有游离的 Ni, 仍有少量的 Ti₂Ni 和 TiNi₃ 存在。此时 Ti 和 Ni 已经完全反应, 但由于互扩散进行的不彻底, 样品存在成分偏析。在 1050 °C 烧结, 虽由于烧结时间不够仍有少量的 Ti₂Ni 存在, 但烧结温度较高, 原子迁移速率快, 使合金反应更充分, 则没有检测到 TiNi₃。在 1100 °C 烧结温度时, 只存在奥氏体 TiNi 相和马氏体 TiNi 相的峰。

TiNi 基体密度与烧结温度的关系曲线如图 3 所示。随着烧结温度的增加, 烧结样品的相对密度随之提高。烧结基体的相对密度在 57%~62%, 则孔隙率在 38%~43%, 属于多孔材料。

2.2 预处理后物相与形貌分析

TiNi 基体经过砂纸打磨、酸腐蚀、碱处理后, 对

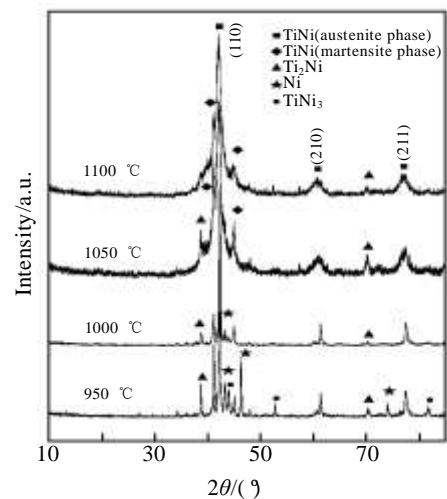


图 2 不同温度烧结 TiNi 合金的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of TiNi alloys sintered at different temperatures

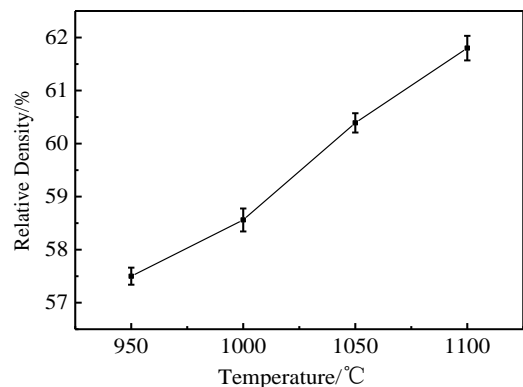


图 3 密度与烧结温度的关系曲线

Fig.3 Relative density of TiNi substrates at different temperatures

其做物相分析，如图 4。分析发现试样表面检测到十分微弱的 $\text{Na}_{0.46}\text{TiO}_2$ 相，主要接收的仍是基体 TiNi 信号，且与合金原始图 1 相比较发现 TiNi 衍射峰强度略有弱化，Tadashi Kokubo 等人在酸碱处理也发现了钛酸钠晶体的存在^[17-19]。

图 5 为 TiNi 基试样酸碱处理后表面形貌。可看出，酸碱处理后 4 种不同烧结温度的 TiNi 合金试样均形成了微粗糙的表面。微观上发现表面有明显破损，沟壑纵横交错，这使得试样表面粗糙度增大而致密性变差。这种粗糙表面增加了基体的有效表面积，利于钛酸钠在表面形成，并促进羟基磷灰石形核与长大。

EDS 能谱检测 (图 6) 到基体表面主要存在 Ti 、 O 、 Ni 、 Na 等元素， Na 含量的原子分数在 0.4%~0.9%，可推知在基体表面生成了钛酸钠。

2.3 仿生矿化后物相、形貌与结合力分析

试样在模拟体液中浸泡 10 d 后，分析其 XRD 图谱，如图 7 所示，除了基体 TiNi 的衍射峰外，其他衍射峰峰位与 PDF 标准卡片 09-0432 的衍射图谱相符合，说明沉积层为羟基磷灰石 (HA)。HA 衍射峰相较于 TiNi 衍射峰值要弱，峰值不高，但谱峰尖锐，这说明结晶程度不完好。比较不同烧结温度下的 XRD 图谱，4 个样品在经过 10 d 仿生矿化处理后都出现了羟基磷灰石的特征峰，这与 SEM 观察到的结果相吻合。

同时，仿生矿化后的 SEM 照片如图 8 所示，各试样表面均沉积着一层白色颗粒。HA 沉积层没有气泡、空隙，多孔 TiNi 基体表面上粘附着亚微米尺寸的球形

颗粒，这可能是促进骨骼向内生长所希望得到的表面结构条件。比较各图沉积的羟基磷灰石的形貌，发现图 8c 中沉积膜层最厚，白色球形颗粒较大较多，形貌很好，图 8d 膜层颗粒则细密紧实。图 8a、8b 膜层厚度较薄，白色颗粒较少。而且，HA 层在孔洞的附近表面沉积效果很好，干净白亮没有杂质。可见烧结温度为 1050 和 1100 °C 时，基体生物活性较好。但是以上 4 种基体表面所形成的沉积层 Ca/P 比均小于羟基磷灰石的理论 Ca/P 比 1.67，可见在多孔 TiNi 基体上沉积的是缺钙型羟基磷灰石。

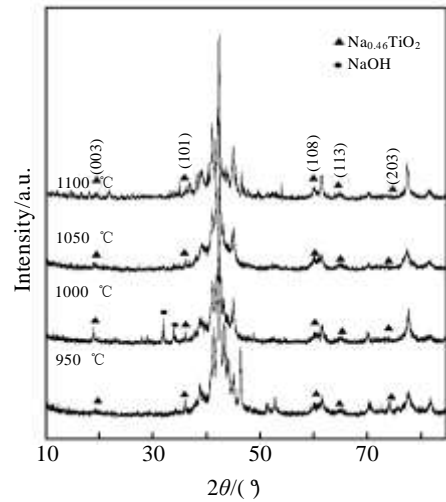


图 4 不同温度 TiNi 合金酸碱处理后的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of TiNi substrates after chemical treatments

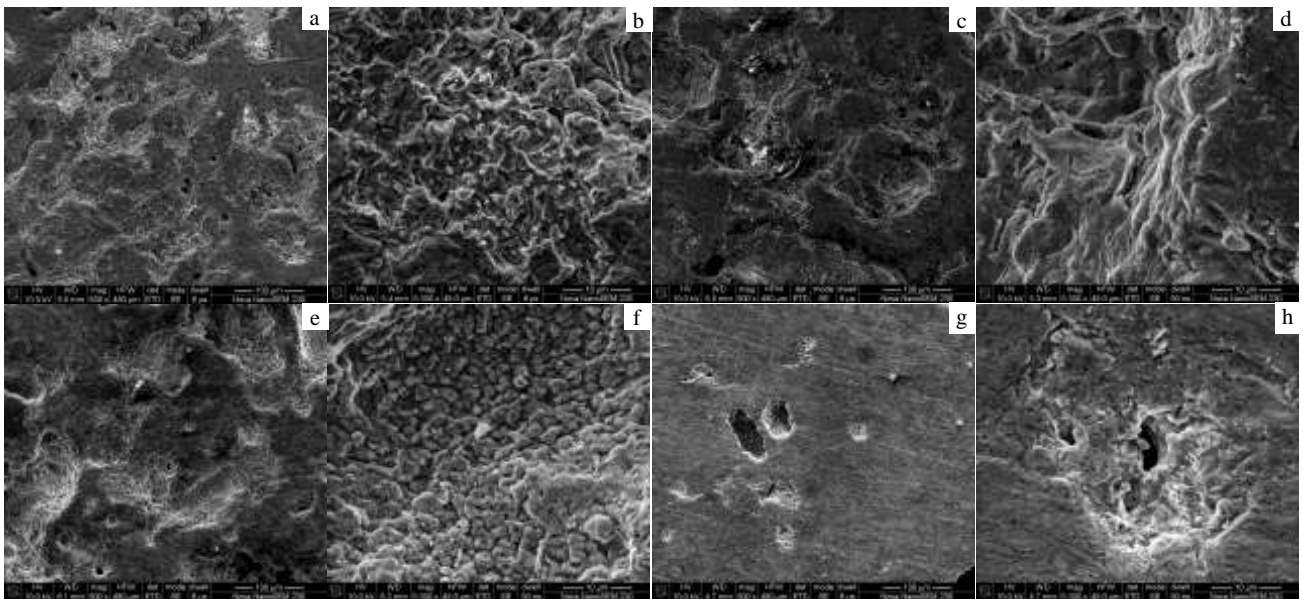


图 5 TiNi 基试样酸碱处理后表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of TiNi alloys after chemical treatments: (a, b) 950 °C, (c, d) 1000 °C, (e, f) 1050 °C, and (g, h) 1100 °C

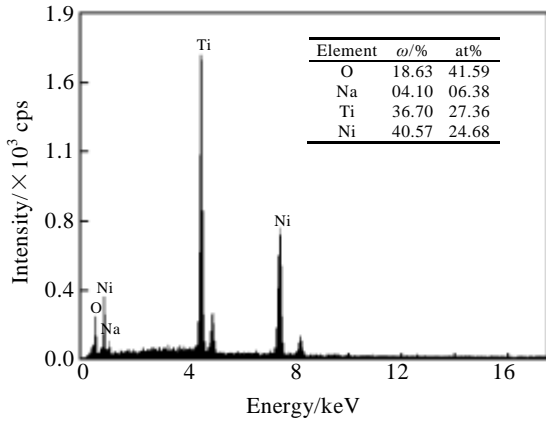


图 6 TiNi 基试样酸碱处理后 EDS 能谱

Fig.6 EDS spectrum of TiNi alloys after chemical treatments

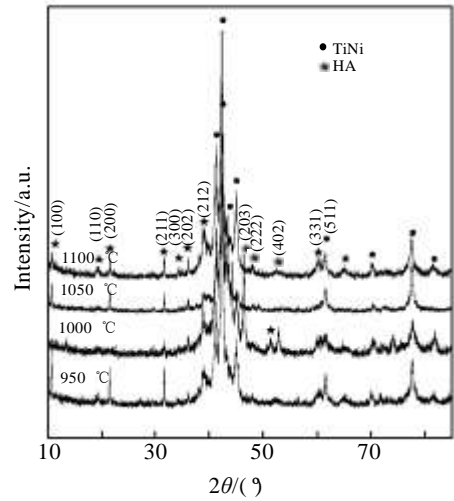


图 7 不同温度 TiNi 基仿生矿化后的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of TiNi substrates after immersion in SBF

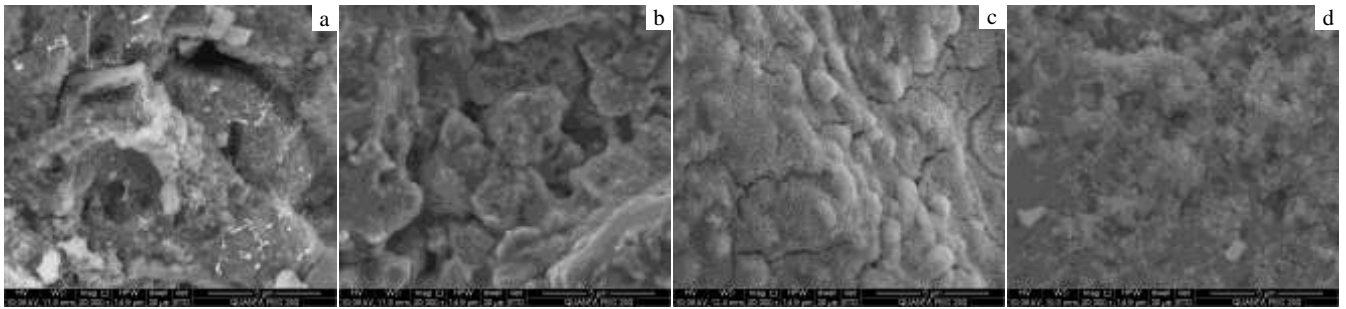


图 8 TiNi 基试样仿生矿化后的表面形貌 SEM 照片

Fig.8 Surface morphologies of TiNi alloys after immersion in SBF: (a) 950 °C, (b) 1000 °C, (c) 1050 °C, and (d) 1100 °C

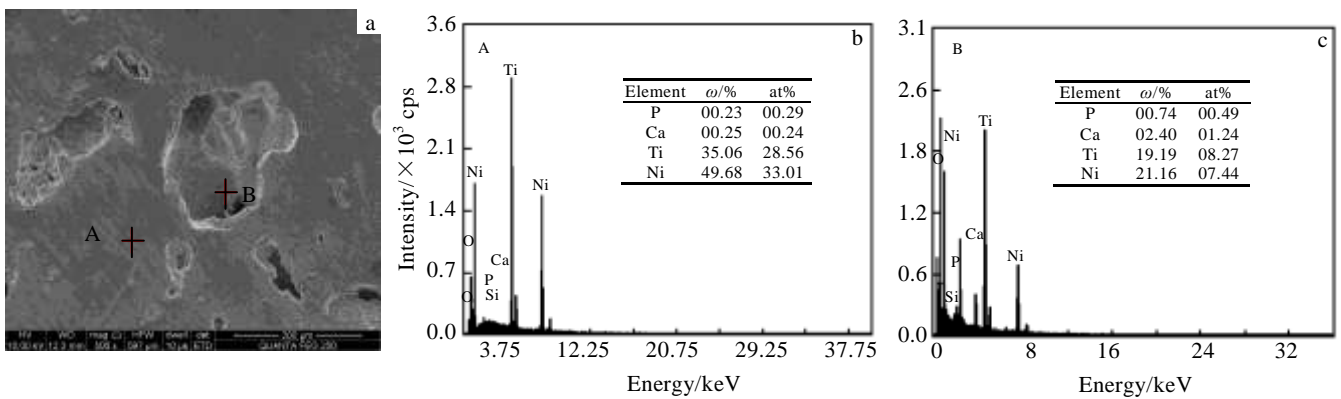


图 9 TiNi 基体仿生矿化后基体相形貌及其与孔洞处的 EDS 分析图谱

Fig.9 Surface morphology (a) and EDS spectra on the surface (b) and around the pores (c) for TiNi substrates after immersion in SBF

另外，从图 9 TiNi 基体仿生矿化后基体相形貌及其与孔洞处的 EDS 分析图谱可发现，试样基体表面(无孔洞处)的 Ti、Ni 元素含量高于孔洞处的 Ti、Ni 元素，这说明孔洞处的表面上的沉积层应该比基体相表面上的沉积层厚，这是由试样在浸泡振荡过程中，模拟体液

大量进入孔洞中，在孔洞处异质形核所造成的。

图 10 为涂层与不同烧结温度下 TiNi 基体的结合力。由图可知，涂层在 950 和 1000 °C TiNi 基体上的结合力最大为 7.564 N。随着烧结温度的提高，结合力在烧结温度 1050 °C 时达到最大值 9.052 N，1100 °C

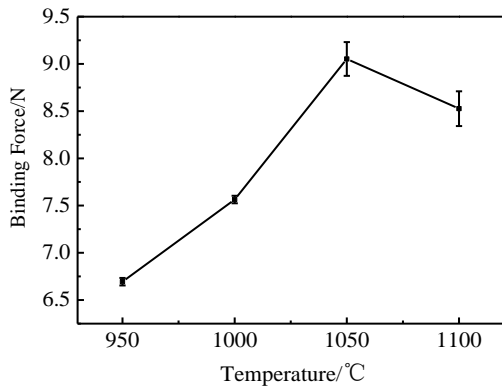


图 10 涂层与基体间结合力

Fig.10 Binding force between substrates and coatings

时的结合力也能够达到 8.526 N, 这与图 8 中观察到的膜层厚度结果基本吻合。

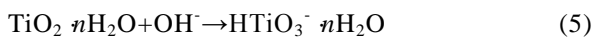
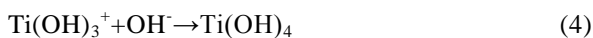
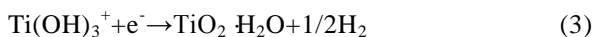
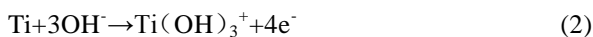
3 讨论

3.1 酸碱处理机理

对实验中样品的处理, 打磨去除了基体表面的氧化膜及其它污染物, 初步增加表面的粗糙度。浓酸腐蚀进一步增加基体的粗糙度, 加快后续化学反应的进行。由于 TiNi 合金在硫酸中的腐蚀速度随浓度的增加而加快, 故采用 98% 浓硫酸在室温下侵蚀 30 min。TiNi 合金表面通常会形成 TiO₂ 氧化层, 这种氧化层可以看作是两性氧化物, 因此 TiO₂ 与 NaOH 将会发生以下反应^[20]:



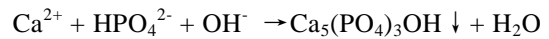
TiNi 合金与 NaOH 溶液反应的机理如下式(2)~(5):



酸碱处理除可以增加基体的粗糙度外, 还能促进表面形成钛酸钠层, 有利于后续羟基磷灰石的形核与生长。

3.2 仿生矿化机理

经过碱处理的试样放入模拟体液中在 37 °C 恒温振荡, 基体表面生成的钛酸钠将会在模拟体液中发生水解。Na⁺被模拟体液中的 H₃O⁺取代, 在基体表面形成的 Ti-OH 基团带负电, 同时使体液的 pH 值升高。而带负电的 Ti-OH 基团吸引模拟体液中带正电的 Ca²⁺, 带正电的 Ca²⁺又吸引带负电的 HPO₄²⁻。在静电力反复作用下, Ca²⁺、HPO₄²⁻均被吸引到基体表面, 逐渐形成无定形的磷酸钙, 最终发育成 Ca-P 层, 其化学反应式如下^[14]:



3.3 烧结温度对形成羟基磷灰石涂层的影响

以往国内外实验多研究纯钛或 Ti-6Al-4V 合金的仿生矿化能力^[21,22], 很少有文献涉及多孔 TiNi 合金矿化能力的研究。本实验采用粉末冶金方法制备多孔 TiNi 合金, 烧结温度在 950 至 1100 °C 范围内变化。根据上述实验数据表明, 烧结温度为 1050 °C 时由于合金反应充分, 仅有少量 Ti₂Ni 存在, 没有检测到 TiNi₃。在 1100 °C 烧结温度时, 只存在奥氏体 TiNi 相和马氏体 TiNi 相的峰。次生相的存在往往会影响金属基体的生物相容性, 更可能释放 Ni 离子影响合金植入的安全性。在孔隙率相当的情况下, 1050 和 1100 °C 烧结时能更好的减少基体中次生相的存在, 得到更多更纯的 TiNi 相。因此, 羟基磷灰石也能更均匀更致密地沉积在这 2 种基体上。

3.4 孔隙率对 TiNi 合金仿生矿化能力的影响

由图 3 可以看出, 4 个样品的孔隙率在 38%~43%, 属于多孔材料。较大的比表面积, 使多孔 TiNi 合金耐腐蚀性比相应致密材料差, 故相较于致密材料其经酸碱处理后腐蚀效果明显, 表面更加粗糙, 适合羟基磷灰石沉积。在一定范围内, 孔隙率的增加势必会增大基体的比表面积, 从而为羟基磷灰石形核提供更多的位点, 因此羟基磷灰石沉积效果也会更好。

3.5 孔隙尺寸对 TiNi 合金仿生矿化能力的影响

图 11 为基体孔隙尺寸与离子浓度之间关系的简单示意图。对于多孔材料而言, 经研究证实, 当孔径为 10 μm 时, 将允许细胞向其内部长入; 当孔径为

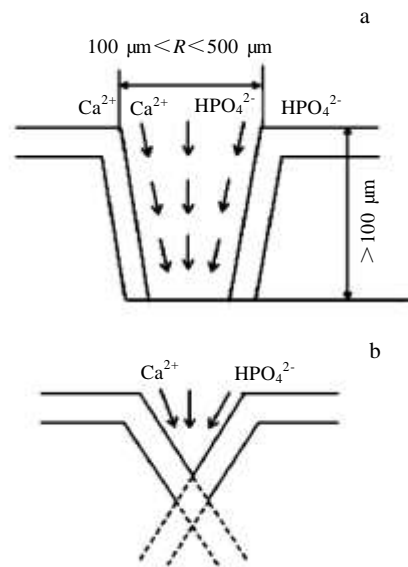


图 11 孔隙尺寸与离子浓度关系示意图

Fig.11 Effect of pore size on ions concentration: (a) agreeable pore size and (b) small pore size

10~50 μm 时, 则有利于纤维组织长入。对于新的骨组织的形成, 尽管在孔隙大小上一直没有一个结论, 但一般认为孔径应在 100~500 μm 才有利于使新生骨组织长入^[12]。尺寸小于 100 μm 的浅孔不论孔径大小, 也不能给离子提供很好的形核环境。而在满足孔深的前提下, 当孔径尺寸较大时, 经过恒温震荡模拟体液中的溶质能够轻易地到达孔隙深处。磷灰石晶核一旦在孔隙底部形成, 就能持续吸引 Ca^{2+} 和 HPO_4^{2-} 使得晶核不断长大。相反的, 如果孔隙尺寸过小, 溶质没有办法顺利达到孔洞底部, 此时会在底部形成一个低离子浓度区域, 这对于磷灰石的形核和长大非常不利。同时, 在孔径和孔深度相当的情况下, 内壁粗糙的表面能提供更多形核的位点, 这也将有利于羟基磷灰石的生长。

4 结 论

1) 采用粉末冶金方法制备多孔 TiNi 合金, 孔隙率在 38%~43%。烧结温度为 1050 $^{\circ}\text{C}$ 时, 仅有少量 Ti_2Ni 存在。在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 烧结温度时, 只生成奥氏体 TiNi 相和马氏体 TiNi 相。

2) 仿生矿化后, 烧结温度为 1050 和 1100 $^{\circ}\text{C}$ 的 TiNi 基体表面有一层致密且均匀的羟基磷灰石涂层, 展现出良好的生物相容性。

3) 在一定范围内, 孔隙率的增加有利于羟基磷灰石的形核与生长。

4) 尺寸较小的孔洞底部会形成低离子浓度区域, 不利于磷灰石的形核与长大。

参考文献 References

- [1] Kapanen A, Ilvesaro J, Danilov A *et al.* *Biomaterials*[J], 2002, 23: 645
 [2] Brailovski V, Trochu F. *Bio-Med Mater Eng*[J], 1996, 6: 291
 [3] Bansiddhi A, Sargeant T D, Stupp S I *et al.* *Acta Biomater*[J], 2008, 4: 773
 [4] Shabalovskaya S A. *Bio-Med Mater Eng*[J], 1996, 6: 267

- [5] Blackwood D J. *Corros Rev*[J], 2003, 21: 97
 [6] Morgan N B. *Mater Sci Eng A*[J], 2004, 378: 16
 [7] Zhao Y, Taya M, Izui H. *Int J Solids Struct*[J], 2006, 43: 2497
 [8] Qidwai M A, Entchev P B, Lagoudas D C *et al.* *Int J Solids Struct* [J], 2001, 38: 8653
 [9] Zhou J B, Gao L P, Wang K S. *J Rare Earth*[J], 2005, 23: 449
 [10] Li Qiang(李 强). *Thesis for Doctorate*[D]. Shenyang: Northeastern University, 2007
 [11] Zhang J X, Guan R F, Zhang X P. *J Alloy Compd*[J], 2011, 509: 4643
 [12] Li Yonghua(李永华), Fan Tao(范 涛), Chen Ruibo(陈睿博). *Journal of Shenyang Ligong University*(沈阳理工大学学报)[J], 2010, 29(4): 44
 [13] Wu Jinming(吴进明), Hayakawa Satoshi(早川聪), Tsuru Kanji(都留宽治) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2003, 31(7): 692
 [14] Adriana Bigi, Elisa Boanini, Barbara Bracci *et al.* *Biomaterials*[J], 2005, 26: 4085
 [15] Shaylin Shadanbaz, George J Dias. *Acta Biomater*[J], 2012, 8: 20
 [16] Tadashi Kokubo, Hiroaki Takadama. *Biomaterials*[J], 2006, 27: 2907
 [17] Tadashi Kokubo. *Mater Sci Eng C*[J], 2005, 25: 97
 [18] Kokubo T, Matsushita T, Takadama H *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 2009, 28: 1267
 [19] Kim H M, Miyaji F, Kokubo T. *J Mater Sci: Mater Med*[J], 1997, 8: 341
 [20] Azadeh Sepahvandi, Fathollah Moztarzadeh, Masoud Mozafari. *Colloid Surface B*[J], 2011, 86: 390
 [21] Zhu Kangping(朱康平), Zhu Jianwen(祝建雯), Qu Henglei(曲恒磊). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 2059
 [22] Li Xiang(李 祥), Yu Xiaoming(于晓明), Wang Chengtao(王成焘) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 2049

Calcium Phosphate Deposition on the Surface of Porous TiNi Alloys with Different Sintering Temperatures in Simulated Body Fluid

Liu Jue, Li Jing, Liu Chao, Liu Min, Ruan Jianming

(State Key laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Near-equiatomic TiNi alloys were produced by powder metallurgy (P/M) using Ti and Ni powders at different temperatures (950, 1000, 1050, 1100 $^{\circ}\text{C}$). To obtain a material surface having excellent affinity to bone, surface modification by hydroxyapatite coatings was

conducted in a simulated body fluid (SBF). Phase composition and surface structure of Ca-P coatings were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) attached to SEM. Results indicate that porosity of TiNi alloys produced by P/M is high and peaks of hydroxyapatite is sharp. In the same experimental condition, more apatite coatings are formed on TiNi samples sintered at 1050 °C and 1100 °C due to their high porosity and pure TiNi phase, which is beneficial to heterogeneous nucleation. However, a low ion concentration region is formed in the bottom of small-sized holes, and it is not helpful to heterogeneous nucleation.

Key words: TiNi alloy; hydroxyapatite (HA); surface treatment; simulated body fluid (SBF)

Corresponding author: Ruan Jianming, Professor, State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88836827, E-mail: jianming@csu.edu.cn