

文章编号: 0258-7025(2007)Supplement-0008-04

NiTi 合金激光气体氮化对其生物活性的影响

张松¹, 张春华^{1,2}, 王强^{1,3}, 文效忠³, 刘常升²

¹沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110023
²东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004
³香港理工大学工业及系统工程学系, 香港

摘要 NiTi 形状记忆合金(NiTi SMA)广泛应用于医学领域。采用高功率连续波固体 Nd:YAG 激光进行氮化表面改性处理,选择适当的激光辐照工艺参数,在置于 N₂ 反应室中的 NiTi 形状记忆合金表面制备激光氮化改性层。改性层表面被厚度为 1~2 μm 的 TiN 陶瓷层封闭,涂层内部 TiN 增强相成梯度分布。采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线能量损失谱(EDX)、X 射线衍射(XRD)仪及模拟人体体液浸泡实验对改性层的组织形貌、成分、结构及生物活性进行分析评价。结果表明,改性层表面 Ni 含量极低,与基体 NiTi 合金存在良好的冶金结合,界面处成分均匀过渡。在模拟人体体液 SBF 溶液中沉积实验结果表明,NiTi 合金经激光氮化改性处理后,改性层诱导 Ca、P 沉积物形成能力明显增强,说明激光氮化改性有效地改善了 NiTi 形状记忆合金作为医用植入材料使用的生物相容性。

关键词 光学设计与制造; 生物材料; NiTi 合金; 激光氮化改性; 生物活性

中图分类号 R318 **文献标识码** A

Effect of Laser Gas Nitriding for Biological Activities on NiTi Alloy

ZHANG Song¹, ZHANG Chun-hua^{1,2}, WANG Qiang^{1,3}, MAN Hau-chung³, LIU Chang-sheng²

¹ School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang, Liaoning 110023, China
² College of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China
³ Department of Industrial and Systems Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China

Abstract NiTi shape memory alloy (NiTi SMA) has been widely used for many medical applications such as dental and orthopaedic implants. Laser gas nitriding is one of the most effective methods to improve the surface performance of NiTi SMA. Laser gas nitrided layer was fabricated on the surface of NiTi SMA after irradiated by a continuous wave Nd:YAG laser in N₂ environment. With optimum process parameters, a compact laser modified surface MMC coating reinforced with fine TiN was achieved. There was a layer of TiN ceramics on the top of modification layer, with a thickness of 1~2 μm. Then the amount of TiN reinforcement gradually decreases across the coating. Morphology and composition and biological activities were individually investigated by using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), experiment of the immersed in simulated body fluid (SBF) at 37 °C. The results indicated that there was a good metallurgical bonding between the hard modification layer and the NiTi alloy substrate. Laser gas nitriding can effectively improve the ability of NiTi SMA to induce the formation of bone-like apatite in vitro environment.

Key words optical design and fabrication; biological materials; NiTi shape memory alloy; laser nitride modified; biological activities

1 引言

医用金属材料具有高强度、高硬度以及较好的韧性和抗疲劳性能,适用于人体承载部位的骨替换,广泛应用于临床医学领域。近等原子比的 NiTi 形状记忆合金(NiTi SMA)具有独特的形状记忆效

应、超弹性和良好的生物相容性^[1],已成为最具开发潜力的生物医用材料之一,常用于体外和体内植入材料,如牙齿矫正丝,心血管和泌尿管自膨胀支架,骨折修复板,骨钉等。

NiTi 形状记忆合金中含有原子数分数近 50%

基金项目: 中国博士后科学基金(20060400957)、辽宁省自然科学基金(20031024)和辽宁省教育厅科学研究计划(2004D011,05L301)资助项目。

作者简介: 张松(1963-),女,沈阳人,博士,教授,主要从事生物材料的研究。E-mail:songzhang_sy@yahoo.com.cn

的 Ni, Ni 离子在人体内的释放及其细胞毒性已引起学术界的关注。目前,如何控制 NiTi 合金植入材料中 Ni 离子的溶出、提高材料的耐腐蚀性能以及评价其生物相容性是许多研究者关注的问题。材料表面性能是衡量材料生物相容性的重要特征,而表面改性是解决上述问题的有效途径^[2~6]。激光气体氮化(LGN)是获得致密、高硬度、耐磨损、耐腐蚀 TiN 保护层的有效方法^[7~10]。TiN 涂层具有良好的生物相容性,其应用于 NiTi 形状记忆合金已经得到了美国联邦食品药品监督管理局的认可^[4]。目前对 NiTi 合金激光气体氮化改性层在生理环境条件下诱导羟基磷灰石沉积能力的研究还不够深入,因此,开展模拟体液环境中 NiTi 合金激光氮化改性层生物相容性等相关内容的研究,对于拓宽医用金属植入材料的应用具有重要的意义。本文重点研究 NiTi 形状记忆合金激光氮化改性层在 37 °C 模拟人体体液 SBF 溶液中诱导羟基磷灰石沉积的能力,从而考察激光氮化改性对 NiTi 合金生物活性的影响。

2 实 验

基体材料为热轧态的 NiTi 形状记忆合金板材,其化学成分(原子数分数%)为:50.8Ti;49.2Ni。相转变温度在 150 K 和 273 K 之间。

基材 NiTi 合金样品表面经砂纸研磨后喷砂处理,丙酮脱脂,清洗干燥。采用连续波固体 Nd:YAG 激光器进行激光气体氮化,激光氮化处理在一特制导光可控气氛反应室中进行,所用反应气 N₂ 纯度为 99.995%。激光处理工艺参数为功率 900 W,光斑直径 1.5 mm,扫描速度 25 mm/s, N₂ 流速 20 L/min。

用 Philips PW3710 X 射线衍射仪(XRD)分析激光改性层的相结构,采用 Laica Stereo Scan440 扫描电镜(SEM-EDX)分析改性层的截面组织及成分。

将基材和激光氮化改性材料切割成 10 mm × 10 mm × 4 mm 的样品,依次用 600#, 800#, 1000# SiC 金相砂纸打磨表面,丙酮及三次蒸馏水清洗,烘干。将样品进行如下预处理:在 10mLHF + 40mLHNO₃ + 50mLH₂O 腐蚀剂中刻蚀 5 min,去离子水及乙醇清洗,干燥,然后在 5 mol/L, 70 °C 的 NaOH 溶液中浸泡 24 h,取出后用去离子水冲洗,乙醇脱水,干燥。

经上述预处理后,将样品浸泡在 37 °C 模拟体液 SBF 溶液中。溶液由分析纯试剂 NaCl, NaHCO₃, KCl, K₂HPO₄ · 3H₂O, MgCl₂ · 6H₂O, CaCl₂ · 2H₂O,

Na₂SO₄ 溶解在去离子水中配制而成,配制的 SBF 溶液中各离子浓度(10⁻³ mol/L)分别为:Na⁺ 142.0, K⁺ 5.0, Mg²⁺ 1.5, Ca²⁺ 2.5, Cl⁻ 148.8, HCO₃⁻ 4.2, HPO₄²⁻ 1.0, SO₄²⁻ 0.5, 调整 pH 值为 7.2~7.4。为保持浸泡液成分的恒定,溶液每 24 h 更换 1 次,考察样品表面 Ca, P 沉积层的形成能力,并对沉积物进行扫描电镜、X 射线能量损失谱(EDX)形貌及成分分析。

3 结果与讨论

3.1 氮化改性层显微组织成分

NiTi 氮化改性样品的表面呈金黄色。X-射线衍射分析显示其表面主要组成相为 TiN, 次表面除含有 TiN 外,还含有 Ti₂N 及少量的 Ti₂Ni。图 1 (a)为 NiTi 合金表面激光氮化改性层扫描电镜组织形貌。在激光束辐照过程中, NiTi 记忆合金对波长为 1.06 μm 的 YAG 激光具有很强的吸收率,快速将激光的光能转变成晶格的热振荡,继而转变成热能,这样 NiTi 合金中与氮亲和力极大的钛原子迅速与反应室中的 N₂ 反应生成 TiN。观察发现,受激光束辐照工艺特点所决定,在改性层表层,由于熔体以液态形式存在的时间较长,且表层氮原子浓度较高的缘故, TiN 以极其致密的枝晶形式存在,在最外表面形成 1~2 μm 厚的平直 TiN 封闭层。在氮化改性层的中部,熔池内温度梯度(G)与液固界面的移动速率(R)的比值 G/R 比较小,增强相以放射状初生晶的形式存在,枝晶的方向性不明显。在氮化改性层的底部,熔池在冷凝过程中温度梯度 G (°C/cm) 逐渐减小,而熔区固液界面向表层移动的速度 R 逐渐

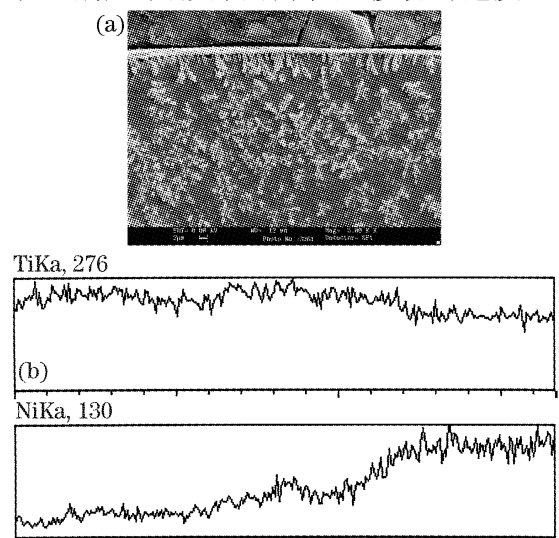


图 1 激光氮化改性层截面组织形貌(a), EDX 分析元素分布(b)

Fig. 1 Cross-section microstructure (a), elemental line scan of cross-section (b) of laser modified layer

增大,使得 TiN 的生长形态由放射状向细小的颗粒状形态转变,同时 TiN 颗粒的体积分数明显减少,这种梯度组织分布减小了陶瓷层与基体金属性能的差异,有利于氮化层与 NiTi 合金基体在界面处形成良好的冶金结合。图 1(b)为 NiTi 合金氮化改性层截面 EDX 成分分布曲线。可以看出,从改性层与基体界面至表面,Ni 含量逐渐降低,因而这种改性层组织及成分的分布规律将有益于 NiTi 合金作为人体植入材料使用,可避免过量的 Ni 离子向人体体内扩散导致的毒副作用^[11]。

3.2 改性层的生物活性评价

图 2(a),(b)为 NiTi 形状记忆合金基材及激光氮化改性样品预处理后表面形貌。可以看出,两种

样品表面在酸液中均发生了选择性溶解,NiTi 合金激光氮化改性层经刻蚀后其表面组织呈网状结构,弥散分布的细小 TiN 枝晶仍保留在样品表面,从而增加了材料表面粗糙度,而粗糙的表面将有利于优化后续沉积层与基底界面的结合状态,提高沉积层与激光改性层的结合力,同时为 Ca,P 沉积物晶核的形成提供有利的几何形貌。改性层表面经酸碱处理后,材料表面还将伴有钛酸钠的生成。图 2(c),(d)为 NiTi 合金及激光氮化改性样品预处理后表面成分 EDX 分析结果。改性层的 O,Na,Ti 含量均高于 NiTi 合金基材,说明预处理过程中改性层表面钛酸钠的形成能力增强。

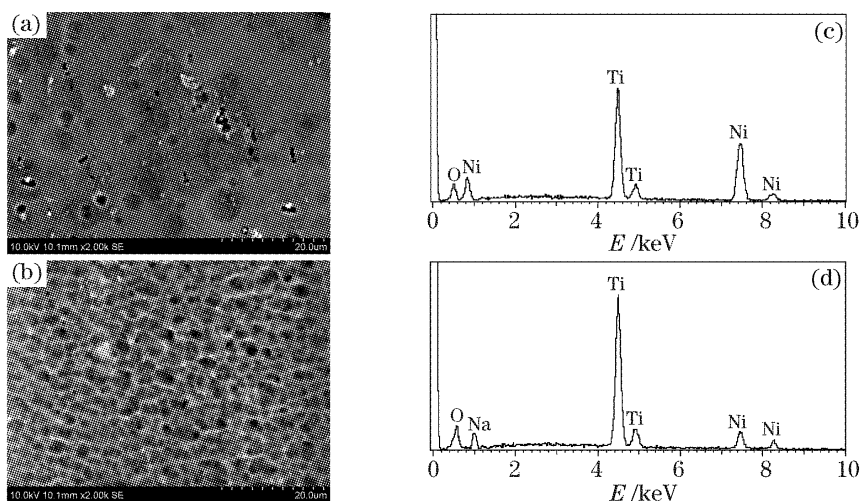


图 2 预处理后样品表面形貌 NiTi 合金(a)和改性层(b);样品表面成分 NiTi 合金(c)和改性层(d)

Fig. 2 SEM micrographs of the surface samples pretreated (a) NiTi alloy, (b) laser modified layer, EDX spectra of samples pretreated (c) NiTi alloy, (d) laser modified layer

图 3 为材料在 37 °C SBF 溶液中浸泡 20 天样品表面沉积物 SEM 组织形貌。可以发现,NiTi 合金表面沉积物较稀疏,而激光改性样品表面球状沉积物颗粒明显聚集长大,表面基本被沉积物颗粒所覆盖。采用 EDX 选区成分分析结果显示,沉积物中富含 Ca,P,O 元素,且 Ca,P 摩尔比约为 1.57,接近

人体骨骼内羟基磷灰石中 Ca,P 摩尔比,而具有高 Ca,P 摩尔比的材料在生理环境下比低 Ca,P 摩尔比材料稳定,高的 Ca,P 摩尔比有利于防止材料植入体内由于快速溶出小分子而引发的宿主组织反应,并能防止快速降解所造成的急性炎症反应。因而激光氮化改性处理增加了 NiTi 合金诱导类骨磷灰石沉积的能力。研究表明^[12],羟基磷灰石是组成人体骨骼的主要成分,在模拟人体体液中材料表面类骨磷灰石的形成是材料具有生物活性的先决条件,它将有效地提高金属植入材料与骨组织间的生物相容性和成骨诱导性。磷灰石不仅是人体骨组织的主要成分,而且类骨磷灰石可以优先吸收蛋白质,是骨组织生长的重要影响因素之一。

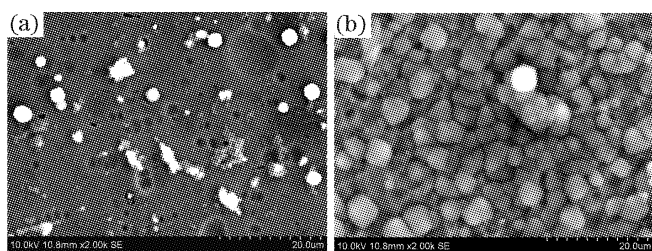


图 3 样品在 37 °C SBF 溶液中浸泡 20 天表面 SEM 形貌。NiTi 合金(a),改性层(b)

Fig. 3 SEM micrographs of the surface samples after immersion in SBF for 20 days. (a) NiTi alloy, (b) laser modified sample

4 结 论

激光氮化改性可以在近等原子比的 NiTi 形状

记忆合金表面形成致密的 TiN 改性层,改性层由表及里呈梯度分布,与基体间形成了良好的冶金结合。激光氮化改性处理改善了 NiTi 形状记忆合金的表面成分和生物活性,改性层具有较强诱导 Ca,P 沉积物沉积的能力,其沉积物中 Ca,P 摩尔比为 1.57,接近人体内羟基磷灰石成分。

参 考 文 献

- 1 M. F. Chen, X. J. Yang, R. X. Hu *et al.*. Bioactive NiTi shape memory alloy used as bone bonding implants [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2004, **24**(1): 497~502
- 2 Takao Hanawa. In vivo metallic biomaterials and surface modification [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1999, **267**(2): 260~266
- 3 P. Rocher, L. El Medawar, J. C. Hornez *et al.*. Biocorrosion and cytocompatibility assessment of NiTi shape memory alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2004, **50**(2): 255~260
- 4 D. Sstarosvetsky, I. Gotman. Corrosion behavior of titanium nitride coated Ni-Ti shape memory surgical alloy [J]. *Biomaterials*, 2001, **22**(13): 1853~1859
- 5 Z. D. Cui, H. C. Man, X. J. Yang. The corrosion and nickel release behavior of laser surface-melted NiTi shape memory alloy in Hank's solution [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, **192**(2~3): 347~353
- 6 A. Schulte, S. Belger, M. Etienne *et al.*. Imaging localised corrosion of NiTi shape memory alloys by means of alternating current scanning electrochemical microscopy (AC-SECM) [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2004, **378**(1~2): 523~526
- 7 Zhang Song, Zhang Chunhua, Wang Qiang *et al.*. Microstructure and wear performance of the laser gas nitrided of NiTi shape memory alloy [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, **34**(6): 986~989
- 张松,张春华,王强等. NiTi 形状记忆合金激光气体氮化层组织及磨损性能 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, **34**(6): 986~989
- 8 Z. D. Cui, H. C. Man, X. J. Yang. Characterization of laser gas nitrided surface of NiTi shape memory alloy [J]. *Applied Surface Science*, 2003, **208~209**(3): 388~393
- 9 E. Gyöorgy, A. Pérez del Pino, P. Serra *et al.*. Surface nitridation of titanium by pulsed Nd:YAG laser irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2002, **186**(1~4): 130~134
- 10 Zhang Song, Wang Qiang, Zhang Chunhua *et al.*. Effect of laser surface modification corrosion behavior of NiTi shape memory alloy [J]. *Chinese J. Materials Research*, 2006, **20**(4): 422~426
- 张松,王强,张春华等. 激光表面改性对 NiTi 形状记忆合金腐蚀行为的影响 [J]. *材料研究学报*, 2006, **20**(4): 422~426
- 11 D. J. Wever, A. G. Veldhuizen, M. M. Sanders *et al.*. Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy [J]. *Biomaterials*, **18**(16): 1115~1120
- 12 D. Starosvetsky, I. Gotman. Corrosion behavior of titanium nitride coated Ni-Ti shape memory surgical alloy [J]. *Biomaterials*, 2001, **22**(13): 1853~1859