

文章编号: 0258-7025(2007)Supplement-0019-04

# 生物医用钛合金的激光表面改性

张春华<sup>1,2</sup>, 张 松<sup>2</sup>, 王 强<sup>2,3</sup>, 文效忠<sup>3</sup>, 刘常升<sup>1</sup>

<sup>1</sup>东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004

<sup>2</sup>沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110023

<sup>3</sup>香港理工大学工业及系统工程学系, 香港

**摘要** 生物医用钛及其合金是外科植入首选的替代材料, 激光表面改性是改善钛合金表面磨损和腐蚀性能的有效方法。采用高功率连续波 Nd:YAG 激光在 Ti6Al4V 合金表面进行激光气体氮化改性, 获得了均匀致密、无孔洞裂纹等缺陷的氮化物改性层, 合金表面对人体有害元素 Al、V 含量明显降低。利用扫描电子显微镜(SEM)、显微硬度计、振动摩擦磨损实验机及恒电位仪对 Ti6Al4V 合金气体氮化改性层的组织、磨损及在模拟人体体液中的电化学腐蚀性能进行研究。实验结果表明, 激光气体氮化改善了 Ti6Al4V 合金作为生物医学材料使用的表面性能, 其抗磨损及腐蚀性能显著提高。

**关键词** 医用光学与生物技术; 生物材料; 钛合金; 激光表面改性; 磨损; 腐蚀

**中图分类号** TG146.23 **文献标识码** A

## Laser Surface Modification of Titanium Alloy Used as Biomaterial

ZHANG Chun-hua<sup>1,2</sup>, ZHANG Song<sup>2</sup>, WANG Qiang<sup>2,3</sup>, MAN Hau-chung<sup>3</sup>, LIU Chang-sheng<sup>1</sup>

<sup>1</sup> College of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China

<sup>2</sup> School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang, Liaoning 110023, China

<sup>3</sup> Department of Industrial and Systems Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China

**Abstract** Pure titanium and titanium alloys are the optimum replacement materials for the surgical implants. Laser surface modification is an attractive method to enhance the surface hardness and wear and corrosion resistance of titanium alloys. In the present study, the investigation into laser gas nitriding processing of the Ti6Al4V alloy can be used 2 kW continuous wave Nd:YAG laser under an N<sub>2</sub> environment. With optimum process parameters, a compact laser modified coating was achieved, free of crack and porosity. The percentage composition of pernicious elements Al and V in the nitriding coating surface is very low. Morphology and composition and the frictional wear and electrochemical corrosion activities in Hank's simulated body fluid at 37 °C were individually investigated by using SEM, EDX, ball-on-disc tribometer and anodic polarization measurements. The results indicated that the wear resistance and electrochemical corrosion behavior are improved significantly by laser gas nitriding without changing the property of the Ti6Al4V substrate used as biomaterial.

**Key words** medical optics and biotechnology; biological materials; titanium alloy; laser surface modification; wear; corrosion

## 1 引 言

金属植入材料, 是应用最早的生物医用材料, 主要用于硬组织的修复和替换。其中钛在 20 世纪 40 年代首次用于医学领域, 并于 20 世纪 70 年代初作为植入材料开始获得应用<sup>[1]</sup>。在生物体用金属材料

中, 钛和钛合金由于其良好的生物相容性、较高的比强度、优异的抗疲劳及与人骨相近的低弹性模量, 其应用范围不断扩大。目前钛合金在医学领域主要用作人工膝关节、骨关节、齿科植入体、牙根及义齿金属支架等, 并在医用金属材料中占有越来越重要的

**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:** 张春华(1963—), 男, 吉林辽源人, 博士后, 副教授, 主要从事激光改性研究。E-mail: zhangch@sut.edu.cn

地位。

生物医用金属材料在临床应用中面临的主要问题是生理环境下产生的磨损和腐蚀<sup>[2~5]</sup>。与生物体用钴系合金相比, Ti6Al4V 合金在生物体内环境中的耐磨性要差得多。当植入人体后, 由于磨损, 在关节周围形成黑褐色稠物, 引起疼痛, 同时合金中含有一定量的 Al, V 元素。研究表明, V 具有很高的细胞毒性, 而 Al 与老年痴呆症有密切联系<sup>[6,7]</sup>。钛合金表面修饰是钛合金改性的最直接方法, TiN 是一种比 Ti6Al4V 合金耐磨性、耐腐蚀性和血液相容性都好的生物材料<sup>[8]</sup>。若在 Ti6Al4V 合金表面制备一层 TiN 改性层, 既可保持 Ti6Al4V 合金的高强度、高韧性的优点, 又可赋予表面良好的耐磨、耐腐蚀性和血液相容性。本研究采用高功率连续波 Nd:YAG 激光在 Ti6Al4V 合金表面制备 TiN 增强复合材料改性层, 重点研究改性层的磨损及在模拟人体体液 Hank's 溶液中的电化学腐蚀性能。

## 2 实验材料及方法

### 2.1 材料

实验所用材料为  $(\alpha + \beta)$  双相钛合金 Ti6Al4V, 其化学成分为 (质量分数 %): Al 6.0; V 3.8; C 0.10; Fe 0.30; Ti 余量。激光气体氮化样品尺寸  $20 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ , 样品表面磨至 600 号 SiC 金相砂纸, 去除表面氧化皮, 喷砂, 脱脂及清洗干燥后备用。

### 2.2 激光气体氮化

采用连续波固体 Nd:YAG 激光器进行激光气体氮化, 激光束波长  $1.06 \mu\text{m}$ , ZnSe 透镜聚焦, 焦距为 100 mm。在一特制导光可控气氛反应室中进行激光氮化处理, 反应气  $\text{N}_2$  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,  $\text{N}_2$  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 扫描电镜及 X 射线能量损失谱 (SEM-EDX) 分析改性层的截面组织及成分。

### 2.3 摩擦磨损性能评价

用 Shimadzu 显微硬度计测定改性层的显微硬度, 载荷 200 g, 加载时间 15 s。采用德国 Optimal 公司的 SRV III 振荡摩擦磨损实验机进行磨损性能评定, 图 1 为磨损实验球-盘摩擦副接触示意图。Ti6Al4V 合金基材及其激光氮化改性样品的尺寸均为  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ , 激光气体氮化处理面

为  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ , 磨损样品表面经 800 号金相砂纸打磨。实验条件: 摩擦副为  $\phi 10 \text{ mm}$  的 GCr15 钢球, 往复行程 1 mm, 磨损时间 20 min, 进行点接触式摩擦磨损实验, 实验选用的法向载荷 10 N, 频率 5 Hz, 温度为室温  $23 \sim 28 \text{ }^\circ\text{C}$ 。为评定磨损性能, 采用 X-Y 二维轮廓分析系统测定磨损样品表面磨痕的二维轮廓, 并用扫描电子显微镜观察磨损后样品表面磨痕形貌。实验采用相对耐磨性 (基材 Ti6Al4V 合金的磨损率/氮化层磨损率) 评定氮化改性层的耐磨性。其中, 材料磨损率为磨损体积与磨损时间的比值。通过对 Ti6Al4V 基材及其激光氮化改性样品相对耐磨性的比较, 分析激光氮化改性对材料磨损性能的影响。

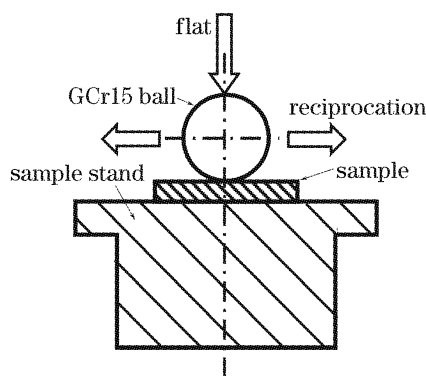


图 1 球-盘摩擦副接触示意图

Fig. 1 Schematic illustration of ball on flat test rig

### 2.4 电化学腐蚀性能测试

电化学腐蚀性能测试所用介质为  $(37 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$  的模拟人体体液 Hank's 溶液, 其化学成分 (g/L):  $\text{CaCl}_2$  0.14;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.1; KCl 0.4;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.06; NaCl 8.0;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  0.06;  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.1; 葡萄糖 1.0。电化学腐蚀性能测试样品表面磨制成金相试样, 并经  $1 \mu\text{m}$  金刚石研磨膏抛光。测试试样的尺寸为  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ , 有效工作面积  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。饱和 KCl 甘汞电极 (SCE) 作参比电极, 铂电极作辅助电极。将两种样品在  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  Hank's 溶液中静置 30 min, 待电位稳定后测定电化学极化曲线。阳极极化曲线采用 M273 恒电位仪进行测定, 测试系统符合 ASTM G61-86<sup>[9]</sup>。初始电位设定为低于自腐蚀电位 250 mV, 电位扫描速率为 1 mV/s。

## 3 结果与讨论

### 3.1 氮化改性层的磨损行为

图 2 为 Ti6Al4V 合金激光氮化改性层截面 SEM 组织形貌。Ti6Al4V 合金经激光气体氮化处

理后,其表面颜色与氮化物 TiN 配比、表面缺陷、是否有氧化物生成等因素有直接的关系<sup>[10]</sup>。N,Ti 原子比处于 0.6~1.2 时,氮化物均可以稳定存在,含氮量增高时表面颜色发暗,可呈现青铜色、棕色或暗黑色,表面缺陷和氧化物的存在会使表面呈现浅棕色<sup>[11]</sup>。本实验条件下,样品表面颜色显示氮化试样表层形成了接近理想配比的 TiN,并被 X 射线衍射分析所证实。EDX 分析显示,由于高温下 Ti,N 具有极大的亲合力,导致改性层近表层(50  $\mu\text{m}$  左右),Al,V 含量显著地低于 Ti6Al4V 合金名义成分。在优化工艺参数的条件下,氮化层无孔洞及裂纹等缺陷。

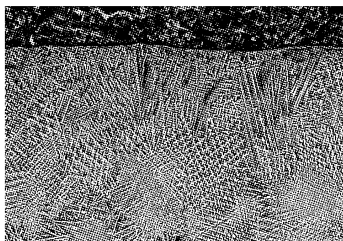


图 2 激光氮化改性层截面组织形貌

Fig. 2 Cross-section microstructure of laser modified layer

在改性层的外表面由于 TiN 硬质相分布非常致密,其硬度高达  $H_{V0.2} 1500$ ,随着距表面距离的增加,显微硬度逐渐减小,这主要是由于 TiN 枝晶的分布密度逐渐变小所致。

材料耐磨性的测定方法有多种,SRV III 摩擦磨损机采用磨痕截面尺寸变化法来衡量材料的耐磨性,通过表面粗糙度仪测量磨痕的 X-Y 二维轮廓形貌。图 3 为 Ti6Al4V 合金基材及激光氮化改性样品磨损 20 min,样品表面磨痕 X-Y 二维轮廓曲线。通过样品表面磨痕 X-Y 二维轮廓曲线函数的拟合及对磨痕长度积分,可以计算出样品的磨损体积及相对耐磨性,Ti6Al4V 合金经激光氮化改性,其耐磨性提高了 4 倍以上。图 4 为磨损样品表面磨痕形貌,SEM 观察发现,Ti6Al4V 基材在磨损过程中样品表面的剥落非常明显,同时伴有氧化现象发生,而磨损过程中生成的氧化物  $\text{Ti}_2\text{O}$  将作为硬质磨料加速材料表面的磨损。激光气体氮化磨损样品表面的磨痕不甚明显,局部区域存在 TiN 枝晶的凸起,同时磨面上可以观察到片状的剥落坑。这是由于 TiN 涂层的硬度较高,韧性较差,因而在振动摩擦磨损过程中,在样品的次表层易产生微裂纹,随磨损时间的延长,裂纹不断扩展,交汇,在氮化层的某些薄弱处扩展到磨损样品的表面,形成片状磨屑。

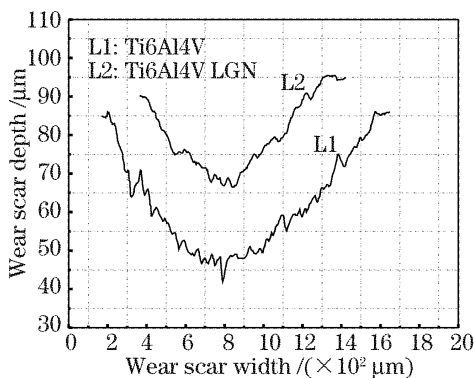


图 3 磨损样品表面磨痕二维轮廓图

Fig. 3 Two-dimension contour record of the surface wearing samples

痕形貌,SEM 观察发现,Ti6Al4V 基材在磨损过程中样品表面的剥落非常明显,同时伴有氧化现象发生,而磨损过程中生成的氧化物  $\text{Ti}_2\text{O}$  将作为硬质磨料加速材料表面的磨损。激光气体氮化磨损样品表面的磨痕不甚明显,局部区域存在 TiN 枝晶的凸起,同时磨面上可以观察到片状的剥落坑。这是由于 TiN 涂层的硬度较高,韧性较差,因而在振动摩擦磨损过程中,在样品的次表层易产生微裂纹,随磨损时间的延长,裂纹不断扩展,交汇,在氮化层的某些薄弱处扩展到磨损样品的表面,形成片状磨屑。

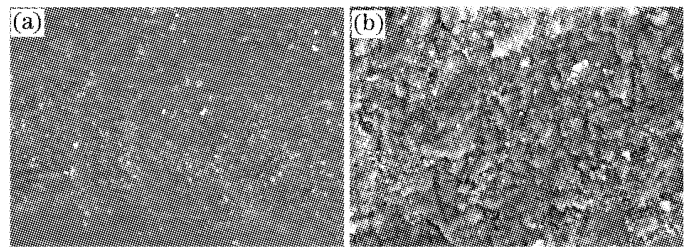


图 4 磨损样品表面形貌

(a)激光改性层;(b)Ti6Al4V 合金

Fig. 4 SEM morphologies of worn surface samples.

(a) laser modified layer; (b) Ti6Al4V alloy

### 3.2 在模拟人体体液中的电化学腐蚀性能

图 5 为 Ti6Al4V 合金及其激光气体氮化样品在 37  $^{\circ}\text{C}$  Hank's 溶液中的电化学阳极极化曲线。可以看到,两种试样在 Hank's 溶液中均存在钝化行为。激光气体氮化样品的腐蚀电位和过钝化电位要高于 Ti6Al4V 基材,致钝电流密度低于基体合金。表 1 为两种样品动电位极化曲线的参数值。表明激光气体氮化明显的增强了材料的耐蚀性。从图 5 可以看出,在同一电位情况下,激光气体氮化层的阳极电流均较小。由电化学腐蚀原理可知,腐蚀原电池的腐蚀速率与阳极腐蚀电流密度成正比,说明在该腐蚀体系下,激光气体氮化层的动力学阻力因素增

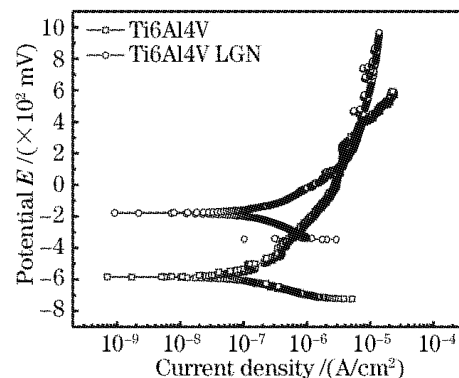


图 5 样品在 37  $^{\circ}\text{C}$  Hank' 溶液中的阳极极化曲线

Fig. 5 Anodic polarisation curves of the specimens in 37  $^{\circ}\text{C}$  Hank's simulated body fluid measured

大。耐蚀性能的改善是由于表面氮化层中含有耐蚀性较高的 TiN 等氮化物所致。

表 1 Ti6Al4V 及激光气体氮化样品电化学腐蚀参数  
Table 1 Electrochemical corrosion parameters of Ti6Al4V and laser gas nitriding specimens

Materials	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\text{A}/\text{cm}^2)$
Ti6Al4V alloy	-584.1	$1.18 \times 10^{-7}$
Laser modified layer	-174.2	$5.58 \times 10^{-8}$

## 4 结 论

高温下钛与氮具有极大的化学亲和力,在 Ti6Al4V 合金表面制备 TiN 激光改性层,在不改变钛合金基体材料整体性能的同时,可使材料表面的稳定性、耐振动摩擦磨损及在 37 °C 模拟人体体液中的电化学腐蚀性能获得极大的提高。同时改性处理可显著降低合金表层对人体有害元素 Al, V 的含量,从而使得作为生物植入材料使用的 Ti6Al4V 合金更好地服务于医学领域。

## 参 考 文 献

- Gerjon Hannink, Per Aspenberg, B. Willem Schreurs *et al.*. Development of a large titanium bone chamber to study in vivo bone ingrowth [J]. *Biomaterials*, 2006, **27**(9): 1810~1816
- Akiko Yamamoto, Yuko Kohyama, Daisuke Kuroda *et al.*. Cytocompatibility evaluation of Ni-free stainless steel

- manufactured by nitrogen adsorption treatment [J]. *Materials Science and Engineering; C*, 2004, **24**(6~8): 737~743
- S. J. Li, R. Yang, S. Li *et al.*. Wear characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr and Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications [J]. *Wear*, 2004, **257**(9~10): 869~876
- Animesh Choubey, Bikramjit Basu, R. Balasubramaniam. Tribological behaviour of Ti-based alloys in simulated body fluid solution at fretting contacts [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, **379**(1~2): 234~239
- Yoshimitsu Okazaki, Emiko Gotoh. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro [J]. *Biomaterials*, 2005, **26**(1): 11~21
- Marc Long, H. J. Rack. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective [J]. *Biomaterials*, 1998, **19**(18): 1621~1639
- Andrea Bagno, Marco Genovese, Alessandra Luchini *et al.*. Contact profilometry and correspondence analysis to correlate surface properties and cell adhesion in vitro of uncoated and coated Ti and Ti6Al4V disks [J]. *Biomaterials*, 2004, **25**(1,2): 2437~2445
- D. Sstarosvetsky, I. Gotman. Corrosion behavior of titanium nitride coated Ni-Ti shape memory surgical alloy [J]. *Biomaterials*, 2001, **22**(13): 1853~1859
- ASTM. Standard Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localised Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel- or Cobalt-Based Alloys [M]. Annual Book of ASTM Standards, 1992, Vol. 03. 02, Philadelphia
- E. Gyorgy, A. Pére del Pino, P. Serra *et al.*. Surface nitridation of titanium by pulsed Nd:YAG laser irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2002, **186**(1~2): 30~34
- J. E. Sundgren, L. Hultman. Structure and properties of hard nitride based coatings and multilayers [M]. In: Pauleau Y, eds. *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*. Netherlands: Kluwer Academic, 1995. 462~465