

钙化处理引入电脉冲对 NiTi 形状记忆合金表面钙磷层的影响

曹力生¹, 赵作福², 方红³

(1. 锦州高等师范专科学校, 锦州 121000; 2. 北京科技大学, 北京 100083;

3. 深圳出入境检验检疫局, 深圳 510623)

[摘要] 采用纯化学处理的方法,在 NiTi 形状记忆合金表面沉积羟基磷灰石膜层,探讨了在钙化初期引入电脉冲对膜层的影响,分析了钙化液组分浓度以及脉冲参数对膜层生长的响应规律。结果表明:含 Ca^{2+} 3.10 mmol/L, K^+ 4.64 mmol/L, Na^+ 126.8 mmol/L, Cl^- 144.5 mmol/L 及 HPO_4^{2-} 1.86 mmol/L, 且呈弱碱性的钙化液最适合钙磷层的生长,采用此钙化液,经适当处理后,试样表面生成了疏松、多孔的钙磷层,经检测,钙磷层为羟基磷灰石和其它钙磷盐的混合物;电脉冲的引入可在一定程度上加速钙磷层的沉积,并提高羟基磷灰石膜的纯度。

[关键词] NiTi 形状记忆合金; 羟基磷灰石膜层; 化学处理; 电脉冲

[中图分类号] TB43

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)01-0056-04

Influence of Calcification Treatment to the Apatite Layer of NiTi Shape Memory Alloy under Bringing in the Electric Pulse Modification

CAO Li-sheng¹, ZHAO Zuo-fu², FANG Hong³

(1. Jinzhou Teacher's Training College, Jinzhou 121000, China; 2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3. Shenzhen Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 510623, China)

[Abstract] The experiment adopted chemical technology to deposit apatite layer on the surface of NiTi shape memory alloy, and the influence of the calcification treatment to the apatite layer under bringing in the electric pulse modification was discussed, and the respond mechanisms of component concentrations of calcification solution and pulse parameter to the film grown were analyzed. The experimental results indicated that when the consistence of calcification solution was Ca^{2+} 3.10 mmol/L, K^+ 4.64 mmol/L, Na^+ 126.8 mmol/L, Cl^- 144.5 mmol/L, HPO_4^{2-} 1.86 mmol/L and the solution was alkalescent, the quality of apatite layer was best; After applying for the calcification solution and the appropriately treated, there was a loose and porous apatite layer on the surface of the sample, it was admixture of hydroxyapatite (HA) and other calcium phosphorus salt; Electric pulse modification was beneficial to deposition of apatite layer and enhanced the purity of hydroxyapatite.

[Key words] NiTi shape memory alloy; hydroxyapatite layer; chemical technology; electric pulse modification

NiTi 形状记忆合金由于奇特的形状记忆效应、超弹性以及良好的生物相容性,作为修复或替代材料被广泛应用于生物医学领域,尤其是在骨组织修复方面^[1-4]。但 NiTi 合金存在着毒离子溶出的现象,会使生物体产生一定的不良反应,故需进行表面改性处理,通常是在表面涂覆一层生物活性层^[5-11]。

为了提高材料的传导成骨性能,缩短愈合时间,同时抑制或减少合金中有毒离子在长期植入过程中的溶出,在金属植入材料表面形成羟基磷灰石膜层成为近年来研究的热点^[4,12-15]。有研究表明,当脉冲电源电容相同时,在一定范围内,随着充电电压的升高,电流密度增大,处理效果越来越明显,凝固组织越来越细

化,即脉冲电压在处理过程中起主导作用^[16]。文中采用纯化学处理法在 NiTi 形状记忆合金表面沉积羟基磷灰石涂层,并在钙化阶段施加电脉冲,研究脉冲电压对羟基磷灰石膜生长状况的影响、处理过程中 NiTi 形状记忆合金表面钙磷层的变化以及沉积过程中钙化液 pH 值的变化,进而得到最佳的膜层沉积参数。

1 实验

所用 NiTi 形状记忆合金板材厚 1 mm, Ni 的质量分数为 50.8%。先用切割机将 NiTi 形状记忆合金板材切割成小块,每块尺寸为 10 mm×10 mm,然后进行

前处理,步骤为:丙酮超声波清洗去油→320#—600#水砂纸逐级打磨→无水乙醇超声波清洗 10 min→去离子水超声波清洗 10 min→干燥、待用。上述试样经酸洗、碱洗、预钙化后,取一部分进行单一钙化;另一部分在钙化初期加入脉冲电流,实验装置如图 1 所示,电脉冲设备为自行研制的 EPM-C 型电脉冲发生器。酸洗采用盐酸和硫酸体积比 1:1 的混合酸,浸蚀温度 25 ℃,时间 25 min。碱洗采用 2 mol/L 的 NaOH 溶液,加热至沸腾,时间 5 h。预钙化处理是先采用饱和 Na₂HPO₄ 溶液,在 28 ℃ 浸泡 15 h;再采用饱和 Ca(OH)₂ 溶液,在室温下浸泡 10 h。钙化处理采用钙化液,pH 值 7.9,恒温 37 ℃,时间 5 d。采用蔡司显微镜和 S-3000N 型扫描电子显微镜(SEM)观察试样的显微组织。

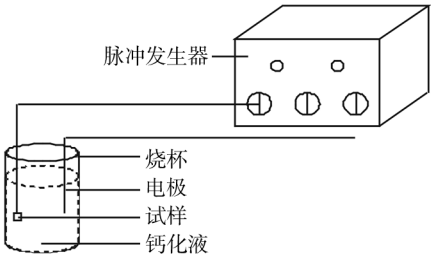


图 1 电脉冲钙化处理装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of calcification treatment under the electric pulse modification

2 结果与分析

2.1 不同浓度钙化液的作用

对预钙化试样进行单一钙化时,所用的钙化液是不同浓度的混合液,考虑到产生羟基磷灰石膜的离子主要来自磷酸二氢钠和氯化钙,因此改变磷酸二氢钠和氯化钙用量来配制不同浓度的钙化液。1—6 号试样对应的钙化液离子浓度见表 1。

表 1 钙化液的离子浓度

Tab. 1 Ion concentration of calcification liquid

试样 编号	离子浓度/(mmol · L ⁻¹)				
	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	HPO ₄ ²⁻
1	3.10	4.64	126.8	144.5	1.86
2	3.10	4.64	126.7	144.5	1.83
3	3.10	4.64	126.9	144.5	1.89
4	3.10	4.64	127.0	144.5	1.94
5	3.01	4.64	126.8	144.3	1.86
6	3.19	4.64	126.8	144.7	1.86

在钙化初期,钙化液中的磷酸二氢钠与氯化钙可能发生如下反应:

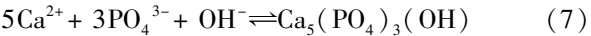
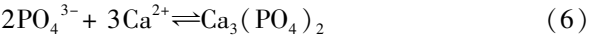
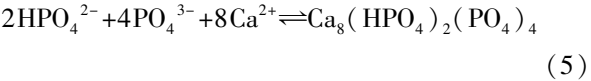
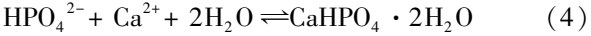


一般地,在一定温度下,只有一种固态相是热力学

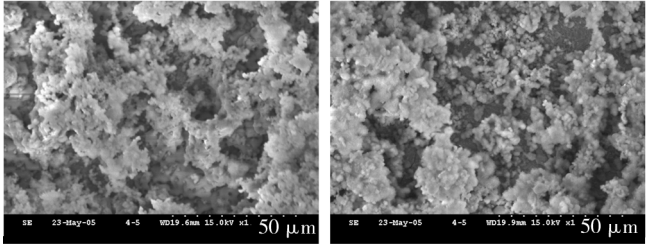
稳定的,但由于形核与长大动力学及表面局部状态不均匀的影响,可能存在亚稳定态的多晶形式。对于钙化液,根据配制时所用的药品可以确定其应该呈现弱碱性,这是因为 H₂PO₄⁻ 为弱酸根,在水中很容易电离,故而在钙化液中,含磷基团存在以下多重离子平衡:



钙化液中还可能发生以下反应:



由上述分析可以推测,钙化开始时,试样表面会沉积一些钙盐,从而改变钙化液中磷酸二氢钠和氯化钙的浓度,破坏以上各式的平衡,减少二者的反应几率,以达到沉积较纯钙磷层的目的。选取不同参数处理后的两种试样进行比较,如图 2 所示。



a 1号试样

b 6号试样

图 2 经不同浓度钙化液处理的试样表面形貌

Fig. 2 Sample surface morphology at different concentration calcification fluid processing

由图 2 可以看出,6 号试样表面的钙磷层明显比 1 号试样致密,且较厚,但 1 号试样的膜层均匀有致,而 6 号则反之。6 号试样膜层较厚的原因是,钙化液中 Ca²⁺ 更多,使前述反应向右进行,增强了钙化液的碱性,促进了钙磷层的生长。不过由于表面应力的因素,增厚的钙磷层易出现裂缝,与基体的结合能力降低,容易脱落且脆性增加,不能保证使用的安全性。因此,1 号试样的钙化液参数为最佳。

另外,在钙化液组成及钙化温度一定时,影响钙化结果的重要因素是钙化液的 pH 值。羟基磷灰石的性质适合于人体体液,当环境 pH 值大于 4.2 时,羟基磷灰石就可以稳定存在。实验中发现,随着钙化过程的进行,钙化液的 pH 值降低,所以钙化液初始 pH 值一般选择碱性,但是 pH 值过高会导致钙化速度的降低,因此确定起始 pH 值为 7.9。

2.2 单一钙化与电脉冲钙化处理的对比

脉冲电流是交流电,其电压有方向,假设开始加入

电脉冲时的电压为正,以“+”表示,相对的就为负,以“-”表示。脉冲电压采用高、中、低三档,具体处理工艺参数见表2。单一钙化与电脉冲钙化的钙磷层形貌对比如图3所示。

表2 电脉冲钙化处理的参数

Tab.2 The parameters of calcification treatment by electric pulse modifiacon

试样编号	脉冲电压/V	脉冲频率/Hz	处理时间/h
7	290(+)/130(-)	10	5
8	150(+)/65(-)	10	5
9	76(+)/32(-)	10	5

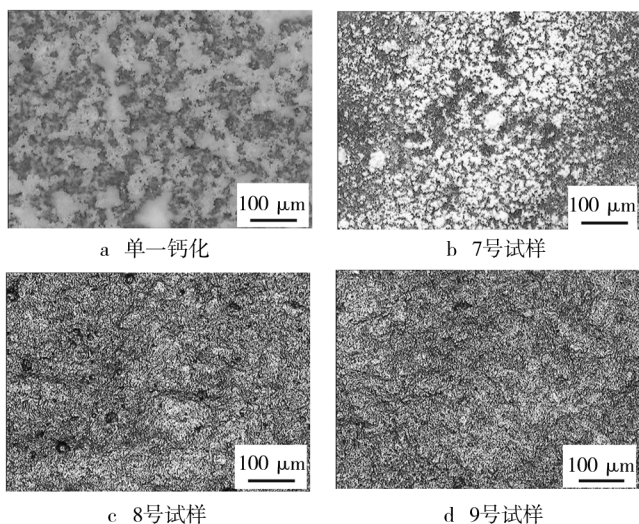


图3 单一钙化及电脉冲钙化试样的钙磷层形貌

Fig.3 Sample surface calcium sublayer morphology of single calcification and electric pulse calcification

由图3可以看出,单一钙化处理的试样表面膜层均匀,但还达不到理想的致密度;电脉冲钙化处理的试样表面膜层比较致密。由此可知,当脉冲频率与脉冲处理时间一定时,脉冲电压越高,钙磷层的生长效果越好。选择钙磷层形貌比较典型的1号和7号试样进行分析,图4是其SEM照片。

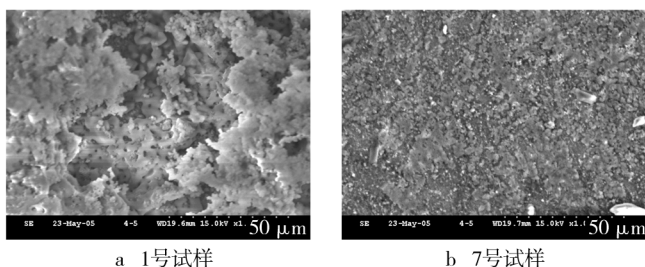


图4 单一钙化及电脉冲钙化典型试样的SEM照片

Fig.4 SEM pictures of single calcification and electric pulse calcification

由图4可以看出,单一钙化处理的试样表面长满了层次分明的羟基磷灰石膜,类似于珊瑚状,底层膜层比较致密,完全覆盖了基体表层,随着膜层生长,越远

离基体表层,膜的孔径越大,膜层越疏松,符合羟基磷灰石活性膜的特点。电脉冲钙化处理的试样表面生成了致密的钙磷层,其晶粒细小,甚至达到纳米级,这样的结构将有利于膜层与基体的紧密结合。进一步采用能谱以及X射线衍射进行分析,如图5和图6所示。

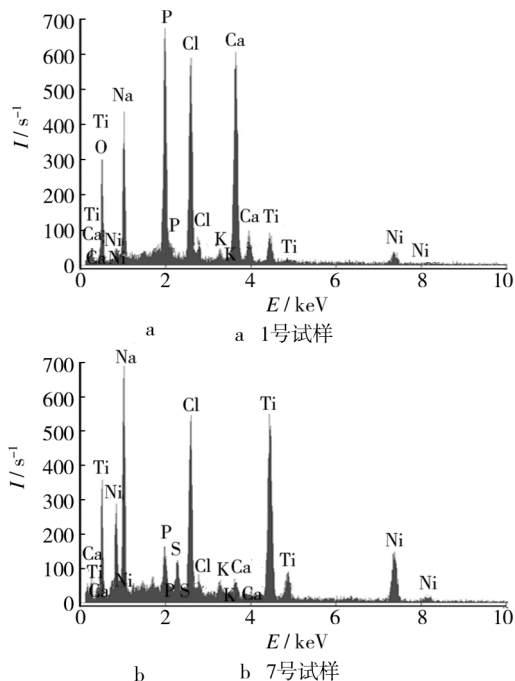


图5 单一钙化及电脉冲钙化典型试样的能谱

Fig.5 Energy spectrum analysis of single calcification and electric pulse calcification

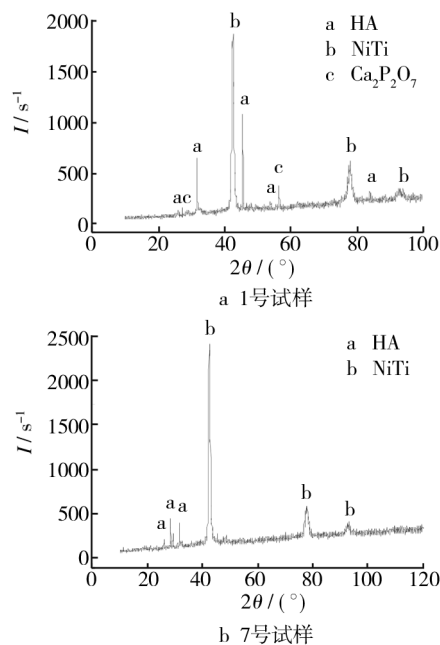


图6 单一钙化及电脉冲钙化典型试样的XRD谱

Fig.6 X-ray diffraction diagrams of typical samples of single calcification and electric pulse calcification

根据图5a得知1号试样膜层中Ca/P的原子数之比为1.19:1,而羟基磷灰石中的Ca/P原子数之比为

1.67 : 1, 表明实验中获得钙磷层并非单纯的羟基磷灰石, 而是一个混合物。另外检测到有 Ti 和 Ni 的析出, 表明钙磷层虽然均匀, 但并不致密, 其致密度还有待加强。

由图 5b 可知, 7 号试样表层 Ca 和 P 的数量相对较少, 表明钙磷层还较薄。能谱中显示有 Ca, P, Na, Cl, S, K, N, Ti 和 Ni, 分析认为: S 和 N 元素来源于表面污染; Na, Cl, K 等可能是钙磷层中本身含有的, 因为在钙化液中含有这些离子。

如图 6a 所示, 1 号试样表面除了羟基磷灰石外, 还存在着大量其它物质, 特别是基体 NiTi 相。NiTi 相的存在表明, 单一钙化试样表面沉积的钙磷层十分疏松。钙磷层中除含有主要的羟基磷灰石外, 还含有少量 α -Ca₂P₂O₇。而图 6b 显示, 7 号试样除分布集中的 NiTi 相外, 几乎都是羟基磷灰石, 说明试样表面虽然没有被钙磷层全部覆盖, 但钙磷层比较纯粹, 没有其余杂质。由此表明, 脉冲电流提高了羟基磷灰石膜的纯度。

3 结论

1) 钙化液组成对钙磷层的生长有很大影响, 确定恰当的钙化液组成如下: Ca²⁺ 3.10 mmol/L, K⁺ 4.64 mmol/L, Na⁺ 126.8 mmol/L, Cl⁻ 144.5 mmol/L, HPO₄²⁻ 1.86 mmol/L。

2) 电脉冲处理加速了钙磷层的生长, 增加了钙磷层的致密度, 随着脉冲电压的提高, 钙磷层的生长效果变好。优化的脉冲电压为 290 V(+)/130 V(-)。

[参 考 文 献]

- [1] 李玲, 向航. 功能材料与纳米技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 郭卫红, 汪济奎. 现代功能材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] 胡荣香, 杨贤金, 陈民芳, 等. NiTi 形状记忆合金表面化学制备生物活性层工艺的优化[J]. 金属热处理, 2003, 28

(10): 42—45.

- [4] 尹燕, 马宝玉. NiTi 形状记忆合金表面电化学沉积-碱处理制备 HA 生物活性涂层[J]. 甘肃工业大学学报, 2003, 29(1): 22—25.
- [5] CUTRIGHT D E, BHASKAR S N, JOHNSON R M, et al. Tissue Reaction to Nitinol Wire Alloy[J]. J Oral Surg, 1973, 35: 578—584.
- [6] CASTLMAN L S, MOTZKIN S M, ALLCANDRY F P, et al. Biocompatibility of Nitinol Alloy as an Implant Material[J]. J Biomed Mater Res, 1976, 10: 695—731.
- [7] BERGER-GORBET M, BROXUP B, RIVARD C, et al. Biocompatibility Testing of NiTi Screws Using Immunohistochemistry on Sections Containing Metallic Implants[J]. J Biomed Mater Res, 1996, 32: 243—248.
- [8] TAKESHITA F, TAKATA H, AYUKAWA Y, et al. Histomorphometric Analysis of the Response of Rat Tibiae to Shape Memory Alloy (Nitinol) [J]. Biomaterials, 1997, 18: 21—25.
- [9] GELL M, JORDAN E H, SOHN Y H, et al. Development and Implementation of Plasma Sprayed Nanostructured Ceramic Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146: 48—54.
- [10] ZHU Y C, KEN Yukimura, DING C X, et al. Tribological Properties of Nanostructured and Conventional WC-Co Coatings Deposited by Plasma Spraying[J]. Thin Solid Films, 2001, 388: 277—282.
- [11] 周小敏, 刘钧泉. 有机涂层使用寿命探讨[J]. 装备环境工程, 2010, 7(1): 57—60.
- [12] HU Mao-pu, WANG Bao-jue, QIN Yong. Electroless Deposition of Nickel-phosphorus Alloy[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1994, 1(2): 90—96.
- [13] 胡荣香, 杨贤金, 陈民芳, 等. NiTi 形状记忆合金表面化学制备生物活性层工艺的优化[J]. 金属热处理, 2003, 28(10): 42—45.
- [14] 迪伊 K C, 普莱奥 D A, 比齐奥斯著 R. 组织-生物材料相互作用导论[M]. 黄楠译. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [15] 贡长生, 张克立. 新功能材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [16] 范金辉, 陈宇, 李仁兴, 等. 不同电压下脉冲电流对纯铝凝固组织的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2004(6): 27—29.