

# 镍钛合金表面钛酸锶生物薄膜的水热合成

慕伟意<sup>1</sup>, 孙嘉懋<sup>2</sup>, 付涛<sup>2</sup>

(1.西北有色金属研究院, 西安 710016; 2.西安交通大学 生命科学与技术学院, 西安 710049)

**摘要:** **目的** 改善镍钛合金的耐蚀性和添加锶离子用于治疗骨质疏松症。**方法** 采用氢氧化钠和硝酸锶混合溶液对镍钛合金进行水热处理, 处理温度 180 °C, 处理时间分别为 1、3 和 6 h。采用扫描电镜、X 射线能谱、X 射线衍射和 X 射线光电子能谱对试样进行显微结构和化学成分分析, 采用接触角测量仪评价试样的亲水性, 在无钙 Hank's 平衡盐液中进行动电位极化实验评价试样的耐蚀性, 采用粘结拉伸法测量钛酸锶薄膜与镍钛合金基体之间的结合强度。**结果** 镍钛合金经过水热处理后表面形成了由钛酸锶颗粒组成的薄膜, 颗粒尺寸约 240~490 nm, 薄膜中含有少量镍元素。抛光镍钛试样的水接触角约 70°, 水热处理试样的接触角大幅上升, 达到 120°左右。在钝化区内, 水热处理 3 h 试样的阳极电流密度比抛光试样降低了大约一个数量级, 因此水热处理试样具有更好的耐蚀性。水热处理 3 h 制备的钛酸锶薄膜与镍钛基体之间的表观结合强度值为 14.1 MPa。**结论** 水热处理不仅改善了镍钛合金的耐蚀性, 也在合金表面添加了锶离子, 可用于治疗骨质疏松症。

**关键词:** 镍钛合金; 水热; 钛酸锶; 骨质疏松; 亲水性; 腐蚀; 结合强度

中图分类号: TG174.4; R318.08 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)05-0175-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.05.027

## Hydrothermal Synthesis of Strontium Titanate Biofilms on NiTi Alloy

MU Wei-yi<sup>1</sup>, SUN Jia-mao<sup>2</sup>, FU Tao<sup>2</sup>

(1.Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China;

2.School of Life Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To improve the corrosion resistance of NiTi alloy and add strontium ions for the treatment of osteoporosis. **Methods** The mixture solution of sodium hydroxide and strontium nitrate was used for hydrothermal treatment of NiTi alloy. The treatment temperature was 180 °C and the treatment duration was 1 h, 3 h and 6 h, respectively. The micro-structure and chemical composition of the samples were analyzed by scanning electron microscopy, energy dispersive of X-ray, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. Hydrophilicity of the samples was assessed by contact angle measurement. The corrosion resistance was tested by potentiodynamic polarization test in the Ca-free Hank's balanced salt solution, and the bonding strength of the hydrothermally prepared film on NiTi substrate was measured by pull-off test. **Results** Films con-

收稿日期: 2016-01-21; 修订日期: 2016-04-15

Received: 2016-01-21; Revised: 2016-04-15

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目(xjj2015072); 陕西省自然科学基金项目(2015JM5152)

**Fund:** Supported by the Fundamental Research Fund for the Central Universities (xjj2015072) and the Science and Technology Program of Shaanxi Province(2013JZ015)

作者简介: 慕伟意(1974—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为表面工程。

**Biography:** MU Wei-yi(1974—), Male, Ph.D., Senior engineer, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 付涛(1974—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为生物材料。

**Corresponding author:** FU Tao(1974—), Male, Ph.D., Associate professor, Research focus: biomaterials.

sisting of strontium titanate particles were formed on NiTi alloy after the hydrothermal treatments, with the particles size ranging 240~490 nm, and small amount of nickel existed in the films. Water contact angle of the polished NiTi sample was  $70^\circ$ , and it was significantly increased to around  $120^\circ$  after the hydrothermal treatments. Within the passivation zone, the anodic current density of the hydrothermally treated (3 h) sample was decreased by about one order compared with that of the polished sample, and thus the hydrothermally treated sample had much better corrosion resistance. The apparent bonding strength value of the hydrothermally prepared (3 h) SrTiO<sub>3</sub> film on NiTi substrate was 14.1 MPa. **Conclusion** The hydrothermal treatment improved the corrosion resistance of NiTi alloy, and the strontium ions added on the alloy surface could be used to treat osteoporosis.

**KEY WORDS:** NiTi alloy; hydrothermal; strontium titanate; osteoporosis; hydrophilicity; corrosion; bonding strength

骨质疏松症是一种高发病率的老年性疾病,不仅严重危害人们的健康和生活,也给国家和社会带来巨大的经济负担。体内外研究表明,锶能够促进成骨细胞生长和抑制破骨细胞形成,起到提高骨强度和降低骨吸收的作用,补充适度剂量的锶有助于预防和治疗骨质疏松<sup>[1-2]</sup>。在金属植入体表面制备含锶的生物陶瓷涂层,通过锶离子的逐步释放,可以促进早期骨形成和增强植入体-骨组织的界面结合<sup>[3-6]</sup>。当前在纯钛表面制备含锶陶瓷涂层的方法有:通过酸蚀-水热处理和离子交换制备载有 Sr/Mg 离子的钛酸盐薄膜<sup>[3]</sup>,通过微弧氧化-碱液处理和离子交换制备含锶的多级结构表面层<sup>[4]</sup>,通过微弧氧化-水热处理制备掺锶的羟基磷灰石纳米柱薄膜<sup>[5]</sup>,通过阳极氧化-水热处理制备钛酸锶纳米管薄膜<sup>[6]</sup>,通过水热处理制备钛酸锶纳米薄膜<sup>[7]</sup>等。其中,水热处理方法具有易于操作、处理温度较低、可以合成多种纳米晶体等优点<sup>[8-9]</sup>。

镍钛合金具有优良的形状记忆效应和超弹性、较低的弹性模量(奥氏体为 75~83 GPa,马氏体为 28~40 GPa)、较好的耐磨性等特性,在生物医学领域具有广泛的应用<sup>[10]</sup>。其中,较低的弹性模量有利于克服高模量植入材料的“应力屏蔽”问题,促进植入体和骨组织的界面结合。镍钛合金植入体在体内长期存在,会因腐蚀而释放出对人体有害的镍离子,以及造成过敏反应,甚至致癌反应。在镍钛合金表面涂覆二氧化钛<sup>[11]</sup>、羟基磷灰石<sup>[12]</sup>、类金刚石碳等生物陶瓷涂层,可以提高镍钛合金的耐蚀性,改善其生物相容性及生物活性,但在镍钛合金表面制备钛酸锶生物涂层的研究还未见报道。本文针对用于治疗骨质疏松及骨折的外科植入体,采用简便的水热处理方法在镍钛合金表面制备钛酸锶薄膜,研究薄膜的显微结构、化学成分、亲水性、耐蚀性和结合强度。

## 1 试验

采用厚度 2.0 mm、近原子比的镍钛合金板材,线切割成 10 mm×10 mm 的片,用砂纸逐级磨光至 1200 号,用丙酮、乙醇和纯水超声清洗后,晾干备用。采用纯水配制含有 1.0 mol/L 氢氧化钠和 0.125 mol/L 硝酸锶的混合溶液<sup>[13]</sup>。把混合溶液和镍钛合金试样添加到聚四氟乙烯内衬的高压釜中,填充率 80%,密闭和 180 ℃下分别水热处理 1、3、6 h。反应结束后取出试样,用纯水浸洗几次,晾干待用。

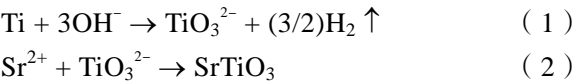
采用扫描电镜(SEM, FEI Quanta 600F)和 X 射线能谱(EDX)分析试样的表面形貌和元素组成,采用 X 射线光电子能谱(XPS, AlK $\alpha$ , VG K-Alpha)分析试样表面的元素组成和结合状态,采用 X 射线衍射(XRD, CuK $\alpha$ , X'Pert PRO)分析试样表层的相结构。采用接触角测量仪测量纯水在试样表面的接触角。采用电化学工作站(CS150, CorrTest)测量试样在无钙 Hank's 平衡盐液(HBSS, NaCl 8.00 g/L, KCl 0.40 g/L, NaHCO<sub>3</sub> 0.34 g/L, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.06 g/L, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 0.12 g/L)中的动电位极化曲线,评价其耐蚀性,其中饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极。把直径 15 mm 的镍钛合金圆片试样与不锈钢对副用双组分 Araldite 环氧树脂胶粘结(其剪切强度可达 25 MPa),采用 MTS-858 Mini Bionix II 型生物力学测试机测量试样上薄膜的结合强度。

## 2 结果及分析

镍钛合金经过 1、3 和 6 h 水热处理后,表面都形成了一层由细小颗粒组成的薄膜(图 1)。水热处理 1 h 后,表面的颗粒数量较少,尺寸约

240~460 nm, 基体上还有未转化的叶片状纳米结构。经过 3 h 水热处理后, 叶片状结构基本消失, 颗粒数量增多, 完全覆盖试样表面, 而且尺寸变大 (270~490 nm)。经过 6 h 水热处理后, 膜层的表面形貌变化不大。X 射线能谱分析表明, 三个试样表面含有镍、钛、锶、氧等元素, 其中 Ni/Ti 原子比约为 1.0, 而 Sr/Ti 原子比随处理时间的延长略有升高 (图 2a)。

对水热处理试样进行 XRD 分析, 除了镍钛合金基体的峰外, 还检测到 SrTiO<sub>3</sub> 的衍射峰 (图 2b)。随着水热处理时间的延长, 图 1a 中的纳米片逐渐消失, 细小颗粒的数量增多, 同时图 2b 中钛酸锶的衍射峰强度略有增加。这表明镍钛合金表面的钛先与 NaOH 溶液反应生成钛酸钠凝胶层, 而后钛酸钠再与溶液中的锶离子反应, 形成钛酸锶晶体。因此, 整个反应过程可用以下反应式表示:



对水热处理 3 h 的试样进行 XPS 分析, 各元素的高倍谱如图 3 所示。Ti 2p 和 Sr 3d 谱表明, 试样表面的钛和锶分别以钛酸盐、锶盐的形式存在。钛酸锶在水溶液中可以看作是不溶解的 TiO<sub>2</sub> 和部分溶解的 SrO, 具有一定的溶解性, 可释放出微量的锶离子<sup>[3,6]</sup>。因此, 钛酸锶薄膜为镍钛合金释放锶离子、治疗骨质疏松及其骨折提供了条件。离子溅射刻蚀前后 Ni 2p 峰的位移较大, 这是因为初始表面层含有镍的氧化物, 而亚表层中的镍以金属态存在<sup>[14]</sup>。采用设备自带软件 Advantage 进行定量分析, 得出离子溅射 30 s 前后的 Sr/Ti 原子比分别为 2.38、2.36, 而 Ni/Ti 原子比分别为 0.76、1.02。在 O 1s 谱中, 结合能 529.8/530.1 eV 的峰来源于钛酸盐的氧, 而高结合能处 (533.2 eV) 的峰与试样表面的吸附层和污染物有关。经过 30 s 刻蚀后, Ti 2p、Sr 3d 和 Ni 2p 峰增强, 533.2 eV 处的 O 1s 峰减弱, 表明试样表面的吸附层和污染物在 30 s 溅射刻蚀后基本被去除。

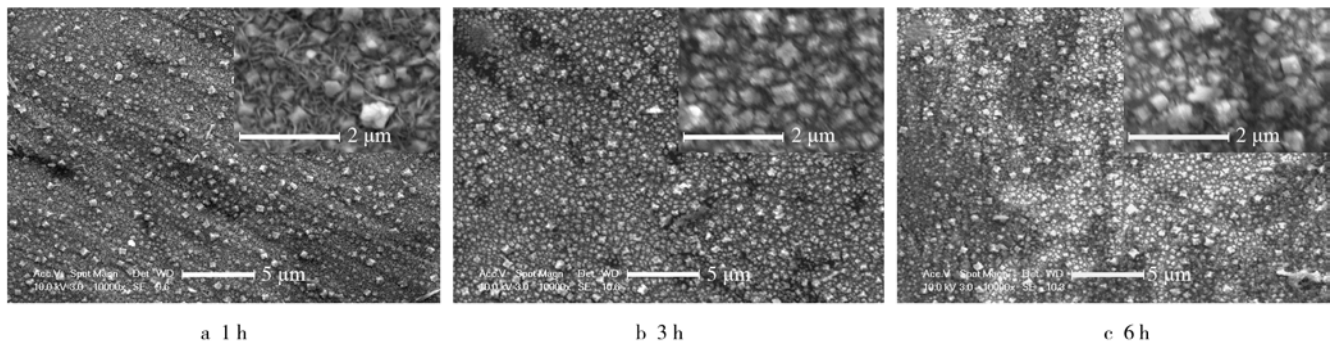


图 1 镍钛合金试样水热处理不同时间的 SEM 图像  
Fig.1 SEM micrographs of NiTi alloy samples hydrothermally treated for different time

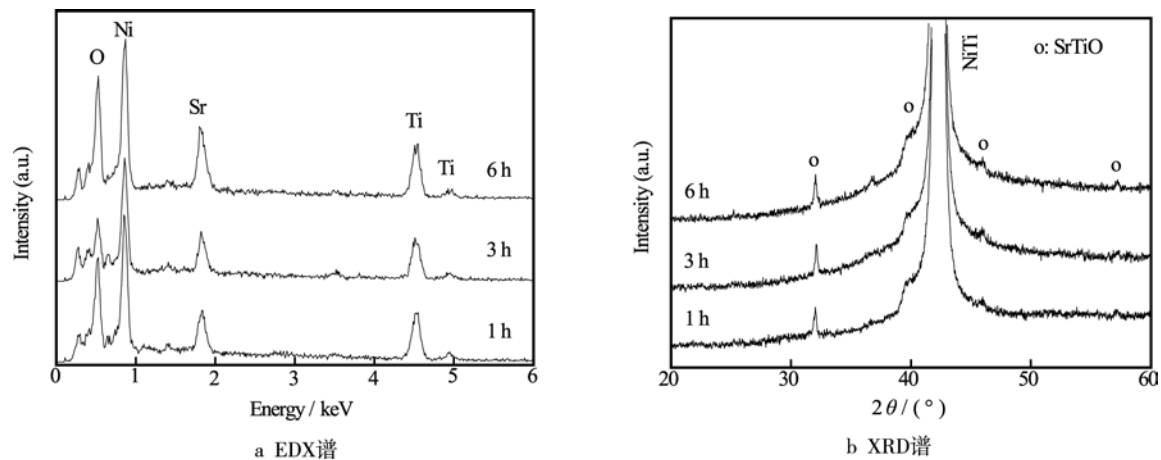


图 2 镍钛合金试样水热处理不同时间的 EDX 谱和 XRD 谱  
Fig.2 (a) EDX spectra and (b) XRD patterns of the NiTi alloy samples hydrothermally treated for different time.  
In (a), the Sr/Ti atomic ratio was 0.21, 0.22, 0.29, and Ni/Ti atomic ratio was 1.02, 0.95, 1.09, respectively

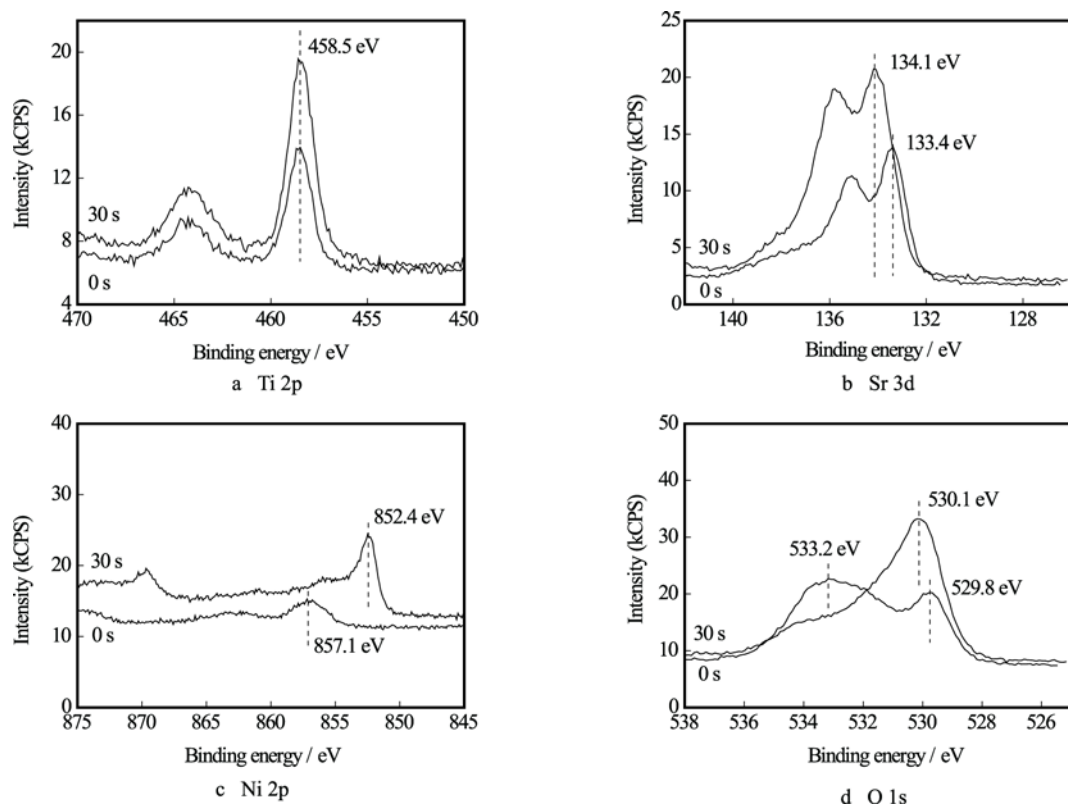


图 3 水热处理 3 h 镍钛合金试样刻蚀前和 30 s 刻蚀后的 XPS 谱

Fig.3 XPS spectra of NiTi alloy samples hydrothermally treated for 3 h before (0 s) and after 30 s sputter etching

抛光和水热处理镍钛试样的水接触角如图 4a 所示。抛光试样的接触角约  $70^\circ$ ，水热处理后接触角大幅上升，达到  $120^\circ$  左右。材料的亲水性不仅与材料的化学成分和表面基团有关，表面粗糙度对亲水性也有重要影响。例如，由于微纳米粗糙表面的“气垫”作用（Cassie 效应），表面粗糙度可以增强亲水性表面的亲水性，也可增强疏水性表面的疏水性<sup>[15]</sup>。水热处理后镍钛合金试样的亲水性下降，反映了其表面化学成分和微观形貌的变化，而这些变化对其生物学性能的影响还有待研究。

在无钙 Hank's 平衡盐液中采用动电位极化方法评价镍钛合金试样的耐蚀性。从动电位极化曲线（图 4b）可以看出，水热处理 3 h 试样的腐蚀电流密度（ $J_{\text{corr}}$ ）远低于抛光试样，但前者的腐蚀电位（ $E_{\text{corr}}$ ）稍低于后者（表 1）。钛酸锶薄膜中含有少量镍元素，这些游离的镍单质及其氧化物在溶液中不稳定，不仅降低了膜层的腐蚀电位和击穿电位（ $E_{\text{pit}}$ ），也使得水热处理试样的阳极电流密度随电位升高而缓慢增加。研究表明，钛合金在体内的自然腐蚀电位（free corrosion potential）为 206~306 mV (vs. SCE)<sup>[16]</sup>，该电位仍然位于两种镍钛试样的钝化区（ $E_{\text{pass}}$ ）内。水热处理试样在钝化区内的阳

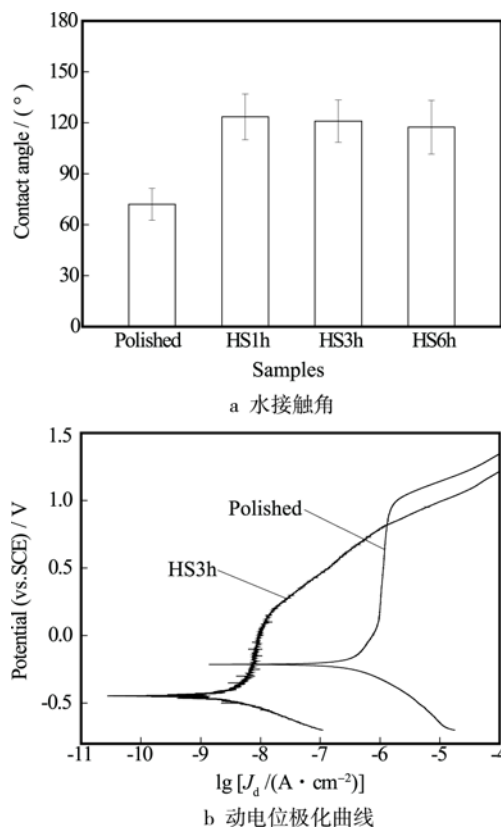


图 4 抛光和水热处理镍钛试样的水接触角和动电位极化曲线  
Fig.4 (a) Water contact angles and (b) potentiodynamic polarization plots of the polished and the hydrothermally treated NiTi samples

表 1 抛光和水热处理镍钛合金试样的腐蚀参数  
Tab.1 Corrosion data of the polished and the hydrothermally treated NiTi alloy samples

Sample	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$E_{\text{pit}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$E_{\text{pass}}/\text{V}$	$J_{\text{pass}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Polished	0.379	-0.21	0.98	0.80	1.142
HS3h	0.004	-0.45	0.83	0.64	0.148

极电流密度 ( $J_{\text{pass}}$ ) 比抛光试样减小了大约一个数量级 (表 1), 因此前者在生理条件下将具有更好的耐蚀性。

采用粘结拉伸法测量水热处理 3 h 试样的结合强度。根据试样-对副拉伸断裂时的载荷, 可以计算出其断裂强度为 14.1 MPa。观察断口发现, 试样表面被环氧树脂胶覆盖, 断裂发生在对副和环氧胶之间。这表明不锈钢对副和环氧胶之间的结合强度要低于镍钛试样与环氧胶之间的结合强度, 因此水热制备的钛酸锶薄膜与镍钛合金基体之间的真实结合强度要高于 14.1 MPa。该表观结合强度值略低于镍钛合金表面采用溶胶-凝胶和蒸气晶化方法制备的二氧化钛薄膜的膜基结合强度 ( $>17 \text{ MPa}^{[17]}$ ), 但高于电沉积-水热处理方法制备的羟基磷灰石涂层的结合强度 ( $\leq 14 \text{ MPa}^{[18]}$ )。

3 结论

1) 镍钛合金在氢氧化钠和硝酸锶混合溶液中水热处理 1、3 和 6 h 后, 表面形成了由细小钛酸锶颗粒组成的薄膜, 颗粒尺寸约 240~490 nm, 薄膜中含有少量镍元素。

2) 抛光镍钛合金试样的水接触角约 70°, 水热处理后接触角大幅上升, 达到 120°左右。

3) 在无钙 Hank's 溶液中的动电位极化实验表明, 钝化区内水热处理 3 h 试样的阳极电流密度比抛光试样减小了大约一个数量级, 因此水热处理试样具有更好的耐蚀性。

4) 粘结拉伸实验结果表明, 水热处理 3 h 制备的钛酸锶薄膜与镍钛基体之间的表观结合强度值为 14.1 MPa。

参考文献

[1] NI G X, YAO Z P, HUANG G T, et al. The Effect of Strontium Incorporation in Hydroxyapatite on Osteoblasts in vitro[J]. Journal of Materials Science-Materials

in Medicine, 2011, 22(4):961—967.  
[2] 黄国涛, 刘文革, 倪国新. 锶对成骨及破骨细胞生物学特性的影响[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2008, 12(46):9113—9116.  
HUANG Guo-tao, LIU Wen-ge, NI Guo-xin. Effect of Strontium on the Biological Characteristics of Osteoblasts and Osteoclasts[J]. Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research, 2008, 12(46): 9113—9116.  
[3] LI J H, ZHANG W J, QIAO Y Q, et al. Chemically Regulated Bioactive Ion Delivery Platform on a Titanium Surface for Sustained Controlled Release[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 2(3):283—294.  
[4] WEN J, LI J H, PAN H Y, et al. Strontium Delivery on Topographical Titanium to Enhance Bioactivity and Osseointegration in Osteoporotic Rats[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2015, 3(24): 4790—4804.  
[5] ZHOU J, HAN Y, LU S. Direct Role of Interrod Spacing in Mediating Cell Adhesion on Sr-HA Nanorod-patterned Coatings[J]. International Journal of Nanomedicine, 2014, 9:1243—1260.  
[6] XIN Y, JIANG J, HUO K, et al. Bioactive SrTiO<sub>3</sub> Nanotube Arrays:Strontium Delivery Platform on Ti-based Osteoporotic Bone Implants[J]. ACS Nano, 2009, 3(10): 3228—3234.  
[7] PARK J W, KIM Y J, JANG J H, et al. Positive Modulation of Osteogenesis- and Osteoclastogenesis-related Gene Expression with Strontium-containing Microstructured Ti Implants in Rabbit Cancellous Bone[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2013, 101(1): 298—306.  
[8] 李红伟, 李雯, 付涛, 等. 低模量钛合金表面水热法制备含银二氧化钛抗菌薄膜[J]. 表面技术, 2015, 44(9):50—55.  
LI Hong-wei, LI Wen, FU Tao, et al. Hydrothermal Preparation of Antibacterial Ag-containing TiO<sub>2</sub> Film on a Low-modulus Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2015, 44(9):50—55.  
[9] 谭思民, 王帅星, 赵晴, 等. 水热时间对钛合金微弧氧化膜合成羟基磷灰石的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(3):20—24.  
TAN Si-min, WANG Shuai-xing, ZHAO Qing, et al. Effects of Hydrothermal Time on Hydroxyapatite Synthesis of Microarc Oxidized Titanium[J]. Surface Technology, 2014, 43(3):20—24.  
[10] 姜桂荣, 卢立红, 沈德久, 等. NiTi 形状记忆合金微弧氧化陶瓷层的制备及其工艺性研究[J]. 表面技术,

- 2011, 40(6):1—2.
- JIANG Gui-rong, LU Li-hong, SHEN De-jiu, et al. Fabrication and Manufacturability of Ceramic Coatings Obtained by Micro Arc Oxidation on NiTi Shape Memory Alloy Substrate[J]. Surface Technology, 2011, 40(6):1—2.
- [11] FU T, LIU B G, ZHOU Y M. Sol-gel Titania Coating on NiTi Alloy with a Porous Titania Film as Interlayer[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011, 58:307—311.
- [12] MALEKI-GHALEH H, KHALILI V, KHALIL-ALLAFI J, et al. Hydroxyapatite Coating on NiTi Shape Memory Alloy by Electrophoretic Deposition Process[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 208:57—63.
- [13] ZHENG Z, HUANG B, QIN X, et al. Facile Synthesis of  $\text{SrTiO}_3$  Hollow Microspheres Built as Assembly of Nanocubes and Their Associated Photocatalytic Activity[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 358(1): 68—72.
- [14] WAGNER C D, RIGGS W M, DAVIS L E, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy[M]. Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [15] MIYAUCHI M, TOKUDOME H. Super-hydrophilic and Transparent Thin Films of  $\text{TiO}_2$  Nanotube Arrays by a Hydrothermal Reaction[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17:2095—2100.
- [16] WONG M H, CHENG F T, MAN H C. Characteristics, Apatite-forming Ability and Corrosion Resistance of NiTi Surface Modified by AC Anodization[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(18):7527—7534.
- [17] CHIU K Y, WONG M H, CHENG F T, et al. Characterization and Corrosion Studies of Titania-coated NiTi Prepared by Sol-gel Technique and Steam Crystallization[J]. Applied Surface Science, 2007, 253:6762—6768.
- [18] 付涛, 李浩, 张玉梅, 等. 电流密度对电结晶羟基磷灰石生物涂层性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(4):247—250.
- FU Tao, LI Hao, ZHANG Yu-mei, et al. Effect of Current Density Changes on the Properties of Hydroxyapatite Biocoatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2000, 29(4):247—250.