

NiTi 合金表面电化学氧化制备 TiO₂ 膜

程占保^{1,2}, 苏向东^{3,4}, 朱维东^{1,2}, 李娜^{1,2}

(1. 贵州大学材料科学与冶金工程学院, 贵州 贵阳 550003; 2. 贵州省材料结构与强度重点实验室, 贵州 贵阳 550003; 3. 贵州科学院, 贵州 贵阳 550002; 4. 北京航空航天大学理学院, 北京 100083)

[摘要] 采用恒电流阳极氧化法在 NiTi 形状记忆合金(SMA)表面制备完整致密且耐腐蚀的 TiO₂ 膜。通过对 NiTi SMA 和纯 Ti 在稀 HCl 中的动电位阳极极化曲线的分析, 得到了选择性脱 Ni 阳极氧化电流密度工艺参数。试验采用稀 HCl 体系, 以该工艺参数进行阳极氧化处理 5min, 在 NiTi SMA 表面制备出了完整致密的 TiO₂ 膜, 并进行了其表面的 SEM、XRD、XPS 分析和 NiTi SMA 表面处理前后在模拟唾液 fusayama 中的对比腐蚀试验测试。结果表明: 经阳极氧化处理的 NiTi SMA 表面形成了十几纳米厚的 TiO₂ 膜, 且其耐蚀性有明显的提高。

[关键词] NiTi 形状记忆合金; 极化曲线; 电化学氧化; TiO₂ 膜; 耐蚀性

[中图分类号] TG174.451; TB34

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)04-0004-02

Preparation of TiO₂ Film by Electrochemical Oxidation on the Surface of NiTi SMA

CHENG Zhan-bao^{1,2}, SU Xiang-dong^{3,4}, ZHU Wei-dong^{1,2}, LI Na^{1,2}

(1. College of Materials Science and Metallurgy Engineering of Guizhou University, Guiyang 550003, China;

2. Guizhou Key Lab. for Structure of Materials and Mechanical Behavior, Guiyang 550003, China;

3. Guizhou Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

4. College of Science of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

[Abstract] By the method of constant-current anodic oxydation, integrated and compact TiO₂ films with anti-corrosion atmosphere will be prepared on the surface of NiTi SMA. By compared between the potentiodynamic polarization curves of NiTi SMA and pure Ti in HCl, it obtains technological parameter of current density while selective dissolution of Ni. In HCl system, under this technology parameter and anodic oxydation treatment for 5 minutes, integrated and compact TiO₂ film on NiTi SMA surface was obtained and analyzed by SEM, XRD, XPS, given many contrast corrosion test in the simulat saliva fusayama for untreated and treated NiTi SMA. The result shows that tens of nanometers thickness anatase TiO₂ film is formed at NiTi SMA surface after anodic oxidation, the corrosion resistance of the film is greatly improved.

[Key words] NiTi SMA; Polarization curve; Electrochemical oxidation; TiO₂ film; Corrosion resistance

0 引言

NiTi 形状记忆合金(SMA)作为生物医用材料已被广泛应用于矫形外科、口腔科、心血管科、妇科等临床领域中^[1-2]。但是,作为生物医用材料要求其具有良好的生物相容性及耐腐蚀性, NiTi SMA 由于在复杂的人体生理环境中易发生腐蚀导致 Ni 离子溶出,因而对 NiTi SMA 作为医用材料的安全问题提出质疑,影响了 NiTi SMA 的使用^[3-5]。杨大智等人采用溶胶-凝胶法在 NiTi SMA 表面制备出具有生物活性的 TiO₂ 膜,提高了 NiTi SMA 的生物相容性且有效抑制了 Ni 离子的溶出^[6]。在现有钛合金表面制备 TiO₂ 膜技术中,阳极氧化法处理工艺最简单^[7]。

本文根据 NiTi SMA 和纯 Ti 在稀 HCl 中的动电位阳极极化曲线对比分析,确定阳极氧化脱镍的电流密度工艺参数,从而制备出了完整致密的 TiO₂ 膜,并对制备好 TiO₂ 膜的 NiTi SMA 表面进行表征及在模拟唾液 fusayama 中进行腐蚀试验测试。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料及体系

采用兰州西脉记忆合金有限公司提供的 NiTi SMA[含有 49.3% Ti 及 50.7% Ni(原子数分数)]、纯 Ti(99.9%)。试样经 W40~W5 号金相砂纸逐级打磨后,机械抛光成镜面,再经无水乙醇和丙酮溶液超声波清洗脱脂,置于无水乙醇中待用。试验电解质溶液采用稀 HCl,温度为室温。

1.2 阳极极化测试及氧化膜制备

阳极极化测试采用经典三电极体系雷磁 DJS-292 型恒电位仪,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为 Pt 电极, NiTi

[收稿日期] 2008-03-24

[基金项目] 贵州省优秀科技教育人才省长专项资金项目[(2005)214号]

[作者简介] 程占保(1985-),男,江西余干人,硕士,研究方向为材料表面工程。

SMA 试样用导线连接,工作面积为 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$,非工作面用硅胶涂覆。分别把 NiTi SMA 和纯 Ti 浸入稀 HCl 电解质溶液中,稳定 30min 后开始动电位极化测试,试验电压扫描范围为 $0.15 \sim 0.30\text{V}$,扫描速度为每 30s 增加 0.01V ,记录每个电压点所对应的电流密度大小。对 NiTi SMA 在选取的电流密度下进行阳极氧化处理 5min 制备 TiO_2 膜。

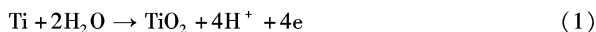
1.3 NiTi SMA 表面分析及腐蚀测试

对制备好 TiO_2 膜的 NiTi SMA 表面进行 SEM、XRD、XPS 分析,并对改性前后的 NiTi SMA 在 Fusayama 模拟唾液中进行了对比腐蚀试验测试。

2 结果与讨论

2.1 动电位极化分析

图 1 为 NiTi SMA 和纯 Ti 在室温 HCl 溶液中以每 30s 增加 0.01V 的速度从 $0.15 \sim 0.3\text{V}$ 进行扫描动电位极化曲线对比,由 NiTi SMA 极化曲线可看出:在 $0.15 \sim 0.20\text{V}$ 电压范围内,电流密度随着电压升高而增大;当电压继续升高时,电流密度随电压增加基本上趋于稳定,这是由于在 NiTi SMA 表面形成了 TiO_2 氧化膜,氧化膜生成反应式^[8-9]为:



从纯 Ti 极化曲线可以明显看到,纯 Ti 的极化曲线在 $0.15 \sim 0.20\text{V}$ 电压范围内与 NiTi SMA 有着相似的变化趋势,随后在很小一段电压范围内,电流密度随电压增加变化不大,但当电压在高于 0.23V 后继续增加时,电流密度反而迅速减小,此时应该是在纯 Ti 表面形成了一层致密的 TiO_2 膜,使其处于钝化状态,成膜机理同(1)式。对比 NiTi SMA 和纯 Ti 的极化曲线来看,在 0.23V 临界电压点时,纯 Ti 电流密度迅速减小,但 NiTi SMA 电流密度趋于稳定,很明显是在外加电流作用下,加强了 Cl^- 对合金的吸附破坏,致使 Ni 离子选择性溶出^[10],机理为(2)式。从而得出, NiTi SMA 的 Ni 离子选择性溶出电流密度为 0.23V 所对应的电流密度 $0.066\text{A}/\text{cm}^2$,为制定 NiTi SMA 选择性溶 Ni 阳极氧化电流密度工艺参数提供了理论依据。

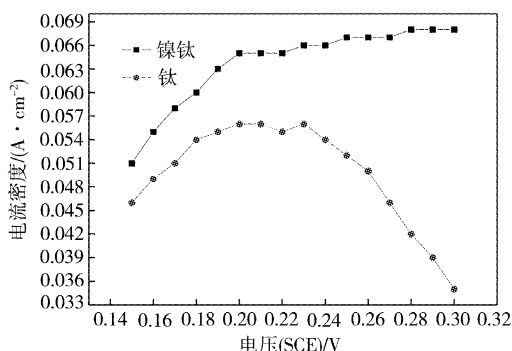


图 1 NiTi SMA 和纯 Ti 在室温 HCl 溶液中的动电位极化曲线对比
Figure 1 Comparison between the potentiodynamic polarization curves of NiTi SMA and pure Ti in HCl at Room Temperature

2.2 NiTi SMA 膜层表面形貌

图 2 为 NiTi SMA 在电流密度为 $0.066\text{A}/\text{cm}^2$ 的 HCl 体系中阳极氧化 5min 的 SEM 表面形貌图,可以看出,合金表面制备的

氧化膜层呈蜘蛛网状,且非常致密完整。

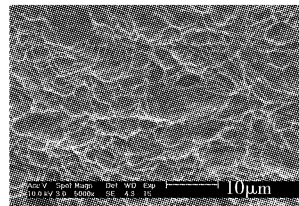


图 2 NiTi SMA 在稀 HCl 溶液中阳极氧化 5min 后的 SEM 图
Figure 2 SEM micrograph of NiTi SMA after anodic oxidation in dilute HCl for 5 min

2.3 合金膜层表面分析及腐蚀测试

图 3 为 NiTi SMA 经阳极氧化处理前后的 XRD 对比分析图谱。未处理的样品 a 为 B2 结构金属间化合物,即奥氏体,同时有极小的锐钛矿峰。这是由于 NiTi SMA 很容易在空气中氧化生成微薄的 Ti 氧化物所致。经稀 HCl 中阳极氧化处理的样品 b 为 B2 和 B19' 结构金属间化合物,即奥氏体和少量马氏体,同时有明显的锐钛矿型峰。这是由于 NiTi SMA 在稀 HCl 中阳极氧化时, Ti 相对 Ni 来说,很容易被氧化,生成较厚的 TiO_2 氧化膜层。

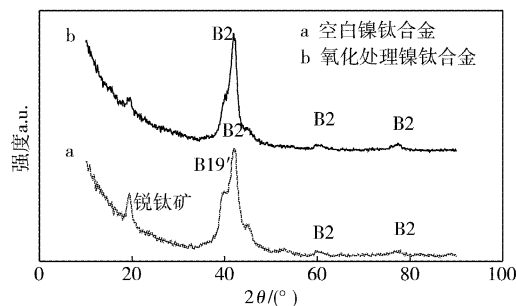


图 3 NiTi SMA 在稀 HCl 中阳极氧化处理前后的 XRD
Figure 3 XRD result of NiTi alloy untreated and treated by anodic oxidation in HCl

图 4 为 NiTi SMA 在稀 HCl 中的阳极氧化膜 Ar^+ 溅射 XPS 图谱,从图谱上看,合金表面都主要由 O 元素和 Ti 元素组成,含有极少量的 C 元素可能是源于真空泵油中引入的杂质,没有明显的 Ni 元素峰值存在。表明 NiTi SMA 在电流密度为 $0.066\text{A}/\text{cm}^2$ 的 HCl 体系中阳极氧化,实现了 Ni 的选择性溶出,并制得了十几纳米厚且具有生物相容性^[11]的 TiO_2 膜。

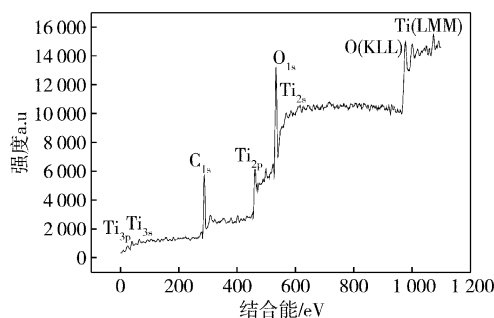


图 4 NiTi SMA 阳极氧化膜 Ar^+ 溅射 XPS 全谱
Figure 4 Complete XPS results of NiTi SMA film

图 5 为 NiTi SMA 阳极氧化处理前后在模拟唾液 Fusayama 中的阳极极化曲线,从极化曲线上看,氧化处理后的 NiTi SMA 自腐蚀电位明显正于未处理的 NiTi SMA,说明氧化处理后的
(下转第 14 页)

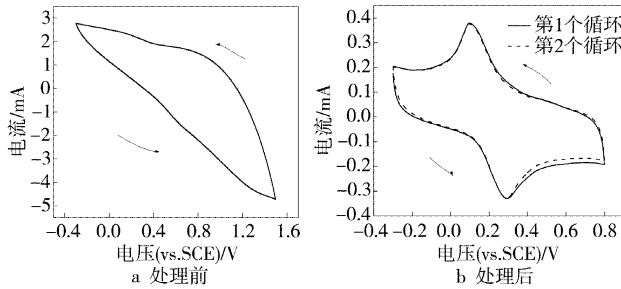


图5 处理前后碳纤维电极在5mmol/L $K_4Fe(CN)_6$ + 0.1mol/L KCl 溶液中的循环伏安曲线

Figure 5 Cyclic curves at carbon fiber electrodes in 5mmol/L $K_4Fe(CN)_6$ + 0.1mol/L KCl solution

处理前的碳纤维电极,图6b图是处理后的碳纤维电极。可以看出,处理前的碳纤维电极对该溶液体系仍然没有电化学响应。

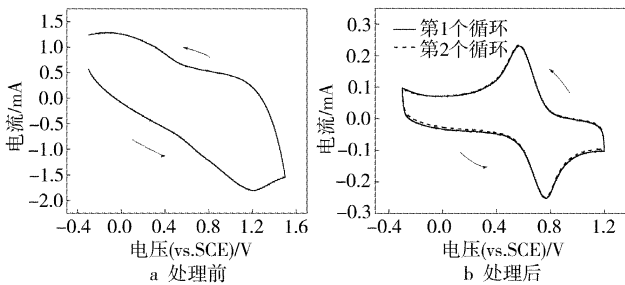


图6 处理前后碳纤维电极在5mmol/L $FeSO_4$ + 2mmol/L $HClO_4$ 溶液中的循环伏安曲线

Figure 6 Cyclic curves at carbon fiber electrodes in 5mmol/L $FeSO_4$ + 2mmol/L $HClO_4$ solution

(上接第5页)

NiTi SMA 热力学稳定性优于未处理的。同时,氧化处理后的 NiTi SMA 阳极极化过程的电流密度远大于未处理的 NiTi SMA,也就是说, NiTi SMA 阳极氧化处理后,其耐蚀性有明显的提高。

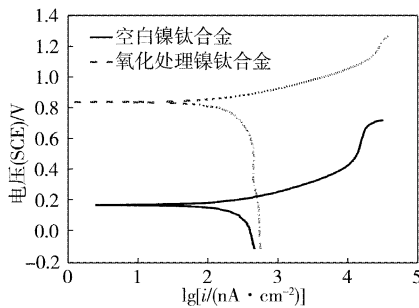


图5 处理前后的 NiTi SMA 在 Fusayama 中的阳极极化曲线
Figure 5 The anodic polarization curve of uncoated NiTi SMA and coated TiNi SMA in Fusayama solution

3 结论

1) 由 NiTi SMA 和纯 Ti 在 HCl 溶液中的动电位阳极极化曲线对比分析,确定了 NiTi SMA 选择性脱 Ni 阳极氧化电流密度,从而制备出了致密完整的 TiO_2 膜。

2) NiTi SMA 表面制备出锐钛矿型 TiO_2 膜,这层氧化物膜大大提高了 NiTi SMA 在模拟唾液中的耐腐蚀性能。

而处理后出现了明显的氧化还原峰,其中,氧化峰出现在 0.758V,还原峰出现在 0.576V,分离电位 $\Delta E_p = 0.182V$,并且,第 1、2 周有很好的重现性,说明处理后的碳纤维对该体系有良好的电化学响应。

3 结论

磷酸溶液电化学氧化碳纤维是表面改性的有效手段。经过电化学氧化表面改性后,红外光谱分析显示,碳纤维表面活性碳原子和官能团增加;循环伏安试验表明,碳纤维电化学性质明显改善,适宜作为电化学分析的电极材料。

[参 考 文 献]

- [1] 曾金芳,乔生儒,丘哲明,等. 纤维表面处理对碳纤维复合材料剪切性能影响[J]. 固体火箭技术,2002,25(4):46-49
- [2] 吴星五,赵国华,高廷耀. 电化学法水处理新技术——降解有机废水[J]. 环境科学学报,2000,20(增刊):80-84
- [3] 黄强,黄永秋,郑成斐,等. 电化学表面处理对粘胶基碳纤维热稳定性的影响[J]. 东华大学学报(自然科学版),2002,28(6):118-121
- [4] Hu C G, Wang W L, Liao K J, et al. Systematic investigation on the properties of carbon nanotube electrodes with different chemical treatments[J]. Physics and Chemistry of Solids,2004,65:1731-1736
- [5] 曹海琳,黄玉东,张志谦. H_3PO_4 溶液中碳纤维表面电化学改性机理研究[J]. 航空材料学报,2004,24(3):32-35
- [6] 曹海琳,黄玉东,张志谦. NH_4HCO_3 溶液中 PAN-基碳纤维电化学改性机理[J]. 复合材料学报,2004,21(3):22-27

[参 考 文 献]

- [1] McKay G C, Macnair R, Macdonald C, et al. Interactions of orthopaedic metals with an immortalized rat osteoblast cell line[J]. Biomaterials, 1996, 17(13):1339-1344
- [2] Van T B, Brown S D, Wirtz G P. Mechanism of anodic spark deposition [J]. Am ceram. Soc. Bull., 1977, 56(6):563-566
- [3] Wisbey A, Gregson P J, Peter L M, et al. Effect of surface treatment on the Dissolution of titanium-based implant materials[J]. Biomaterials,1991, 12(5):470-473
- [4] 张玉梅,郭天文,李佐臣. 钛及钛合金在口腔科应用的研究方向[J]. 生物医学工程杂志,2000,17(2):2062-2065
- [5] Shih C C, Lin S J, Chen Y L, et al. The cytotoxicity of corrosion products of nitinol stent wire on cultured smooth muscle cells [J]. Journal Biomed Materials Research,2000,52(2):392-395
- [6] 杨大智,刘成龙,黄莹莹,等. 管腔内支架表面涂层的研究综述[J]. 功能材料信息,2005,11(4):137-147
- [7] 李淑英,宋琛. 多孔阳极氧化铝膜的最佳制备工艺研究[J]. 表面技术,2006,35(3):33-35
- [8] Guo Hixia, Liang Chenghao. Crevice corrosion of the shape memory alloy Cu-Zn-Al[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2001, 30(1):27-30
- [9] Li C, Wu K H. Corrosion behavior of TiNi shape memory alloy in artificial seawater[A]. SMST International Committee[C]. Taiwan: Feng Rong Bus Publishing Company of National Taiwan University, 1994. 227-232
- [10] 苏向东,郝维昌,王天民,等. 医用形状记忆合金的腐蚀特性[J]. 材料研究学报,2007,21(5):454-458
- [11] Chen J Y, Leng Y X, Tian X B, et al. Antithrombogenic investigation of surface energy and optical bandgap and hemocompatibility mechanism of $Ti_{(a+5)}O_2$ thin films [J]. Biomaterials, 2002, 23(12):2545-2552