NiTi 合金激光熔凝处理及其生物腐蚀性能研究

仇安[1]，陈慧[1]，宋婕[1]，程学进[1]，丁红燕[1,2]，周广宏[1]

（1.淮阴工学院，江苏 淮安 223003；2.宿迁学院，江苏 宿迁 223800）

摘要：目的 通过对 NiTi 合金表面进行激光熔凝处理，从而提高 NiTi 合金的耐腐蚀性能。**方法** 利用紫外激光器对 NiTi 合金进行表面熔凝处理，借助扫描电子显微镜（SEM）、光学显微镜（OM）、能量色散 X 射线光谱仪（EDX）和 X 射线衍射仪（XRD）等技术手段，研究了激光熔凝处理前后 NiTi 合金的表面显微组织、成分和相结构。测试了激光熔凝处理前后 NiTi 合金表面与模拟体液（SBF）的接触角、熔凝层的显微硬度等表面性能。通过全浸腐蚀试验和电化学测试，研究了熔凝层在 SBF 溶液中的生物腐蚀性能，并分析了腐蚀机理。**结果** NiTi 合金经过激光熔凝处理后，在合金的表层形成了厚度为 90~150 μm 的熔凝层，熔凝层主要由 TiO_2、β 相以及少量的 TiO 相组成。合金表面的平均显微硬度提高了 153~279HV，合金的表面接触角增大，由亲水性转为疏水性。相较于未处理的样品，熔凝处理后的样品在 SBF 溶液中的腐蚀电位分别正移了 435 mV 和 413 mV，腐蚀电流密度分别下降了 83%、62%左右。熔凝处理后的样品在 SBF 溶液浸泡 168 h 后，SBF 溶液中的 Ni^{2+}浓度下降了约 1/3。**结论** 以适当的激光加工参数对 NiTi 合金进行激光熔凝处理，可在 NiTi 合金表面形成致密的氧化膜，这层氧化膜和熔凝层可以有效地抑制 NiTi 合金在 SBF 溶液中的点腐蚀行为。

关键词：NiTi 合金；显微组织；激光熔凝；熔凝层；生物腐蚀；氧化膜

中图分类号：V261.8；TG174　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001-3660(2023)01-0364-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.01.037

Laser Melting Treatment on NiTi Alloy and Its Biological Corrosion Properties

QIU An[1], CHEN Hui[1], SONG Jie[1], CHENG Xue-jin[1], DING Hong-yan[1,2], ZHOU Guang-hong[1]

(1. Huaiyin Institute of Technology, Jiangsu Huaian 223003, China; 2. Suqian University, Jiangsu Suqian 223800, China)

ABSTRACT: NiTi alloy with equal atomic ratio has been widely used in biomedical field because of its excellent mechanical properties and shape memory effect. However, NiTi alloy can be corroded and released harmful Ni^{2+} ions in human body. In this paper, laser melting was conducted on the surface of the NiTi alloy to enhance the corrosion resistance in simulated body fluid (SBF). The microstructure, phase structure of NiTi alloy modified by laser melting treatment with various process

收稿日期：2021–12–18；**修订日期：**2022–04–21

Received：2021-12-18；**Revised：**2022-04-21

基金项目：国家自然科学基金项目（51875231）

Fund：The National Natural Science Foundation of China (51875231)

作者简介：仇安（1997—），男，硕士研究生，主要研究方向为生物医用金属材料的表面改性。

Biography：QIU An (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: surface modification of biomedical metal materials.

通讯作者：周广宏（1970—），男，博士，教授，主要研究方向为生物医用金属材料及表面改性。

Corresponding author：ZHOU Guang-hong (1970-), Male, Doctor, Professor, Research focus: biomedical metal materials and surface modification.

引文格式：仇安，陈慧，宋婕，等. NiTi 合金激光熔凝处理及其生物腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(1): 364-371.

QIU An, CHEN Hui, SONG Jie, et al. Laser Melting Treatment on NiTi Alloy and Its Biological Corrosion Properties[J]. Surface Technology, 2023, 52(1): 364-371.

parameters, as well as the biological corrosion properties of the melted layer in SBF solution were studied. The surface physical properties of the molten layer, such as contact angle and hardness were also tested.

The NiTi alloy specimens were cut into the size of 10 mm×10 mm×2 mm by wire electrical discharge machining, polished by sandpaper, and then cleaned in deionization water. Laser melting was performed on the surface of the NiTi alloy specimens by Diode laser pumped ultraviolet laser (MP101). Microstructure and corrosion morphology were observed by using optical microscope (OM, AxioImager A2) and scanning electron microscope (SEM, FEI Quanta 250) with an Oxford Instrument INCA EDS analyser capability. The EDS analysis has been performed with an acceleration voltage of 10 keV and Cu calibration. The water contact was tested using an angle measuring instrument (DSA20). The surface hardness of the specimens was measured by a Vickers micro-hardness tester (HV1000). The phase structure of the specimens was analyzed by X-ray diffractometer (XRD, D8 Discover). The specimens were sealed with epoxy resin, exposing a surface area of 1 cm^2 and immersed in SBF solution at 37 ℃ for 168 h for the corrosion test. The concentration of Ni^{2+} ions in SBF solution was measured by inductively coupled plasma emission spectrometer (ICP, Optima 7000 DV) with 0.1 mg/L Ni standard solution. The electrochemical experiment was carried out using electrochemical workstation (CHI 660D) in SBF solution at 37 ℃. A three-electrode system was adopted, in which the specimen was the working electrode, the platinum electrode was the auxiliary electrode, and the reference electrode was the saturated calomel electrode.

The results show that a melted layer with thickness of about 90-150 μm can be formed on the surface of NiTi alloy after laser melting treatment. The melted layer is mainly composed of TiO_2, β phase and tiny amounts of TiO; the substrate is mainly composed of acicular and flake-like β phase and a small amount of striped R phase. The average surface micro-hardness of the alloy was increased by 153-279HV compared with that of the substrate; the alloy surface changed from hydrophilic to hydrophobic. Compared with the untreated specimen, the corrosion potential of the specimens after laser melting in SBF solution were positively shifted 435 and 413 mV, respectively; and the corrosion current density were decreased by 83% and 62%, respectively; the concentration of Ni^{2+} ions in SBF solution was decreased by about 1/3 after 168 h immersion. The pitting corrosion in SBF solution could be impeded effectively by the oxide film and the melted layer on the surface of the NiTi alloy which were modified by laser melting treatment.

KEY WORDS: NiTi alloy; microstructure; laser melting; melted layer; biological corrosion; oxide film

NiTi 合金具有优异的形状记忆效应和良好的生物相容性，作为生物医用材料最早应用于口腔正畸[1]，之后又在骨科器械、血管和腔道植入器械等领域获得成功应用。与常用的 CoCr 合金、316L 不锈钢等生物医用金属材料相比，NiTi 合金有着更小的弹性模量，可以有效减少应力遮挡[2]。NiTi 合金骨科器械能对周围骨组织施加应力，有利于固定矫正患骨，缩短骨愈合周期[3-4]。作为血管和腔道植入器械时，利用其形状记忆效应可以很好地克服支架难以移动、容易损伤血管和腔道等缺点[5-6]。但是，NiTi 合金植入人体后会在体液的腐蚀下溶出 Ni^{2+}。Ni 是一种有毒重金属[7]，即使是少量的 Ni^{2+}也会诱发过敏、中毒或癌变，甚至引起细胞 DNA 的突变，国际癌症组织已将 Ni 确定为第一类致癌物[8-10]。

对 NiTi 合金而言，目前解决 Ni^{2+}溶出最常用的方法是对其进行表面改性处理，主要方法有热氧化[11]、化学氧化[12]、溶胶凝胶法[13]、阳极氧化[14]、微弧氧化[15]等。热氧化操作简单、成本低、耐腐蚀性好，但是表面会生成对人体有害的 Ni_2O_3。化学氧化的氧化能力不足，形成的氧化膜不稳定，表面还会出现裂纹。溶胶凝胶法制备改性层所需时间较长，涂层与基体结合力差。阳极氧化可以形成均匀的氧化膜，但耐腐蚀性能仍需要进一步提高。微弧氧化法得到的氧化膜结合力好，但对生产设备要求高，工艺相对复杂。显然上述方法仍不能很好地满足现代医学对材料提出的更苛刻的要求。

激光熔凝处理是一种绿色的表面改性技术。激光束经聚焦后作用在材料表面，使材料表面快速熔化和凝固，从而获得致密均匀的表面改性层，材料的表面硬度、强度、耐磨性和耐腐蚀性等表面性能得到不同程度的改善。Sun 等[16]对 Ti 片进行激光熔凝处理，发现加工后的熔区结构由 α 单相转变为针状马氏体，且随着激光参数的调整，Ti 片表面还会形成 TiO 和 TiO_2 等氧化物，从而进一步提高 Ti 片的耐腐蚀性。

有关 NiTi 合金激光熔凝处理的报道相对较少，本文通过对 NiTi 合金表面进行激光熔凝处理，研究其在模拟体液（SBF）中的生物腐蚀性能，探讨激光熔凝处理对 NiTi 合金的金相组织、显微结构和表面状态的影响，并揭示熔凝层在 SBF 溶液中的生物腐蚀作用机理。

1　试验

试验用材料为近等原子比 NiTi 合金，其由钛（纯

度为 99.9%）和镍（纯度为 99.95%）经过熔化冷却后得到 NiTi 合金铸锭，再经过热处理后轧制成型。通过线切割将试样加工成尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm 的样品。用 400 目至 2000 目的金相砂纸逐级打磨合金表面，再抛光去除表面可能存在的氧化层，最后在超声清洗机中用无水乙醇和去离子水清洗后置于室温晾干。

采用 MP101 型半导体端面泵浦紫外激光器进行激光熔凝处理。激光的波长为 355 nm，束斑直径为 20 μm，脉冲持续时间为 25 ns，重复频率为 50 kHz，扫描间距为 25 μm。样品激光熔凝处理的功率和扫描速度见表 1。

表 1　激光加工的主要工艺参数
Tab.1 Main parameters of laser melting

Specimens	Laser power/W	Scanning speed/(mm·s^{-1})
Sample 1	0	0
Sample 2	4	5
Sample 3	2	5
Sample 4	4	2.5

采用光学显微镜（OM，AxioImager A2）和场发射环境扫描电子显微镜（SEM，FEI Quanta 250）观察合金表面的金相组织和腐蚀形貌。采用能量色散谱仪（EDS，Oxford INCA）分析微区化学成分。采用 DSA20 型接触角测量仪测量样品表面与 SBF 溶液的接触角。采用 HV1000 型维氏显微硬度计测量合金的显微硬度。采用 X 射线衍射仪（XRD，D8 Discover）分析合金的相结构，靶材为 Cu 靶（λ=0.154 052 nm），工作电压为 20 kV，工作电流为 30 mA，扫描速度为 0.02 (°)/s，扫描范围为 10°~80°。

生物腐蚀试验采用浸泡腐蚀和电化学腐蚀 2 种方法。浸泡腐蚀时，采用 37 ℃恒温的 SBF 溶液。SBF 溶液在实验室合成，按照每升溶液 8 g NaCl、0.35 g $NaHCO_3$、0.225 g KCl、0.230 g $K_2HPO_4{\cdot}3H_2O$、0.250 g $CaCl_2$、0.315 g $MgCl_2{\cdot}6H_2O$ 和 0.069 g Na_2SO_4 进行配制。样品四周采用环氧树脂密封，仅露出加工表面。样品分别在浸泡 1、2、4、8、12、24、36、48、72、96、120、144、168 h 后，用去离子水冲洗，晾干，在显微镜下观察表面腐蚀情况。同时，量取 5 mL 浸泡溶液，利用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP，Optima 7000 DV）测量溶液中的 Ni^{2+}浓度（采用 0.1 mg/L 的 Ni 标准溶液进行标定）。

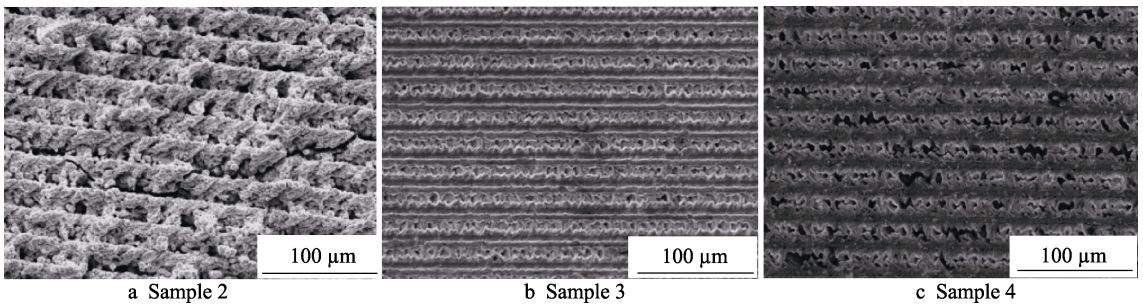
电化学测量采用 CHI 660D 型电化学工作站，试验在 37 ℃恒温的 SBF 溶液中进行。采用三电极体系，其中样品为工作电极，铂电极为辅助电极，参比电极为饱和甘汞电极。每个样品的暴露面积为 1 cm^2，动电位极化扫描从–1.0 V 到 1.0 V，扫描速率为 1 mV/s。

2　结果及分析

2.1　激光熔凝工艺参数优化

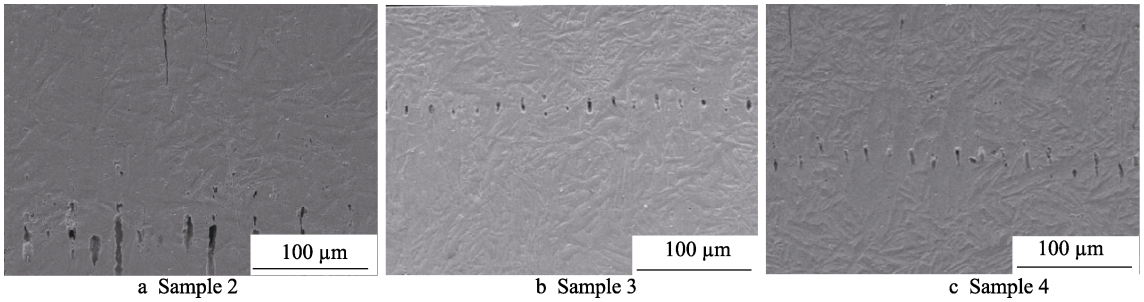
图 1 为 NiTi 合金经过激光熔凝处理后样品的表面形貌。从图中可以看出，经激光加工后，所有样品的表面均呈现出规则的加工纹路，还伴有大量的激光加工烧蚀后留下的孔洞。其中以图 1a 的孔洞最多、最大，图 1b 的孔洞最少、最小。结合表 1 所列出的工艺参数，可以认为激光功率是影响表面烧蚀孔洞大小和分布的主要因素。此外，在图 1a 中还可以观察到贯穿整个表面的裂纹，这些裂纹在后续服役过程中仍有可能发生进一步扩展，也会成为优先发生阳极溶解的活性通道，降低了合金的耐腐蚀性能。而图 1b 和图 1c 中并没有发现裂纹，结合表 1 中的加工参数，降低激光功率以及扫描速度都可以有效阻止表面裂纹的产生。

图 2 为 NiTi 合金样品经过激光熔凝处理后的横截面形貌。图中显示，在激光熔凝层（LML）的底部存在明显的垂直于表面的条状孔洞。图 2a 中的孔洞相对大而长，主要是因为激光功率较高，熔池深度较深。激光束的能量密度服从高斯分布，导致熔池底部温度最高，材料表面首先发生凝固，而熔池底部凝固时得不到有效补缩，最终形成缩孔[17]。也有文献指出，孔洞可能是由于激光的冲击作用，在熔池中形成气泡，凝固后于熔凝层内留下气孔[18-19]。由于这些孔洞弱化了熔凝层与基体间结合，在发生变形时，除了降低样品的有效承载面积，还容易发生应力集中，增大了样品变形过程中发生断裂的几率。对比图 2a—c 中



a Sample 2　　b Sample 3　　c Sample 4

图 1　NiTi 合金激光熔凝处理后样品的表面形貌（未打磨处理）
Fig.1 Surface morphologies of NiTi alloys after laser remelting (no sanding): a) Sample 2; b) Sample 3; c) Sample 4



a Sample 2　　b Sample 3　　c Sample 4

图 2　NiTi 合金激光熔凝处理后样品的断面形貌

Fig.2 Cross-section morphologies of NiTi alloys after laser remelting: a) Sample 2; b) Sample 3; c) Sample 4

的孔洞，发现图 2b 和图 2c 中的孔洞比图 2a 中的明显小很多，这说明降低激光功率和扫描速度有利于获得孔洞较少的熔凝层。

2.2　表面显微组织

图 3 为 NiTi 合金激光加工前后表面的金相组织。由图可知，NiTi 合金的表面均由针状的 β 相（B2 型结构）组成，并且图 3a 中还有少量的块状 R 相（B19′型结构）；低功率激光加工后，合金的表面组织更为细小、均匀，如图 3b 所示。此外，图 3b 和图 3c 中还可以观察到明显的激光加工后留下的带状织构。

图 4 为激光加工后 NiTi 合金横截面显微组织。由图可知，整个断面可以分为熔凝层、热影响区和基体 3 个部分。图 4a 中的熔凝层厚度约为 90 μm，图 4b 中的熔凝层厚度约为 150 μm。这是因为 Sample 4 的激光功率比 Sample 3 的高，且扫描速度更慢，所以具有更大的熔深。2 个样品的熔凝层均由细小且均匀的针片状组织组成，且针片的长度约为 20 μm。这是由于激光加工的能量较高、冷却速度较快，合金表面快速熔化后随即快速冷却所致，一方面，临界晶胚的形核率很高；另一方面，形核后的晶粒来不及长大。从图 4 中还可以发现热影响区的晶粒相对粗大，这是因为其受到熔池底部高温的影响，使得晶粒发生了局部长大粗化。而基体部分仍由针片状的 β 相以及少量块状 R 相组成。

图 5 为 Sample 3 和 Sample 4 横截面上的维氏硬度随深度的梯度分布曲线。图中可以看出，Sample 4 的硬度分布梯度较大，Sample 3 的硬度梯度相对平缓。此外，合金的熔凝层区硬度较大，随着深度的增加逐渐减小，最后趋于平稳。结合图 4 可以看到，熔凝层中的晶粒相对细小，细晶强化理论表明，晶粒越细，晶界越多，屈服强度越高，硬度越大。此外，经激光加工后在合金表面生成了以 TiO_2 为主的致密的氧化物膜层，也在一定程度上提高了表面的硬度。与基体相比，Sample 4 和 Sample 3 的表面硬度分别提高了 153HV 和 279HV。NiTi 合金熔凝层的硬度与激光加工参数间存在一定的依存关系，这是因为激光功率影响熔池的最高温度，而扫描速度影响激光对材料的作用时间，提高激光功率和降低扫描速度都会使熔池内部的温度梯度增大，从而导致熔凝层晶粒变得细小，发生细晶强化作用。对比 Sample 3 和 Sample 4 提高的硬度可以看出，激光功率对硬度的影响要强于扫描速度对硬度的影响。

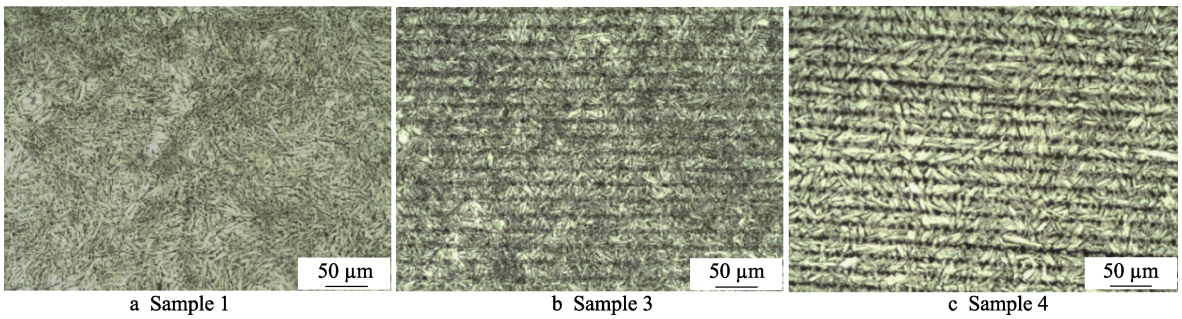
图 6 为 NiTi 合金激光加工前后表面的 X 射线衍射图谱。由图可知，未经激光加工的样品表面主要以 β 相（B2 型结构）和少量单斜 R 相（B19’型结构）组成，而激光加工后合金的熔凝层表面主要由 β 相、TiO_2 以及少量的 TiO 相组成。

激光加工后表层中并没有出现 Ni 的氧化物，这是因为 TiO_2 形成时所释放的自由能约为 NiO 的 4 倍。当 Ni 和 Ti 同时与 O 反应时，Ti 优先与 O 结合[16]。反应式(1)和(2)分别给出了 Ni 和 Ti 与 O 发生氧化反应的自由能变化：

$$Ni(s)+{}^{1/2}O_2(g)\rightarrow NiO(s)\quad \Delta H_f=-241\ kJ/mol \quad (1)$$

$$Ti(s)+O_2(g)\rightarrow TiO_2(s)\quad \Delta H_f=-956\ kJ/mol \quad (2)$$

根据 XRD 物相的半定量理论，对比 Sample 3 和



a Sample 1　　b Sample 3　　c Sample 4

图 3　NiTi 合金激光熔凝处理前后表面的金相组织

Fig.3 Surface microstructures of NiTi alloys: a) Sample 1; b) Sample 3; c) Sample 4

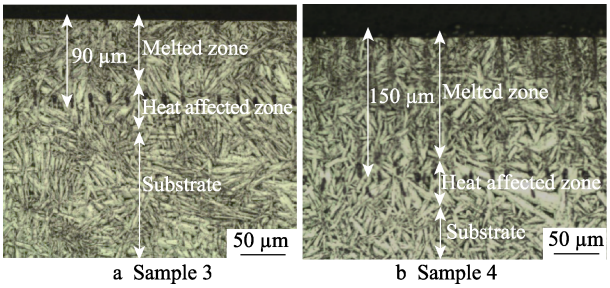


图 4　激光熔凝处理后 NiTi 合金的横截面金相组织
Fig.4 Cross-section microstructures of NiTi alloys after laser remelting: a) Sample 3; b) Sample 4

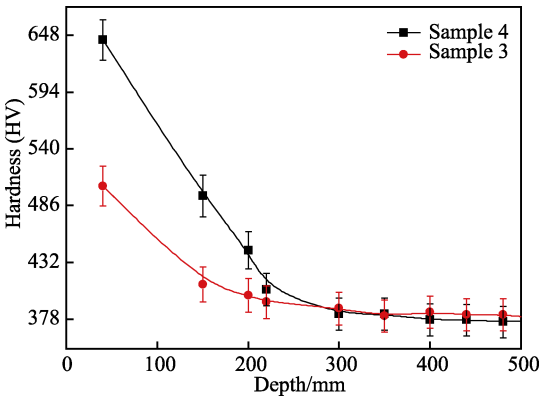


图 5　激光熔凝处理样品维氏硬度随深度的变化关系
Fig.5 Depth- dependence of Vickers hardness of NiTi alloys after laser remelting

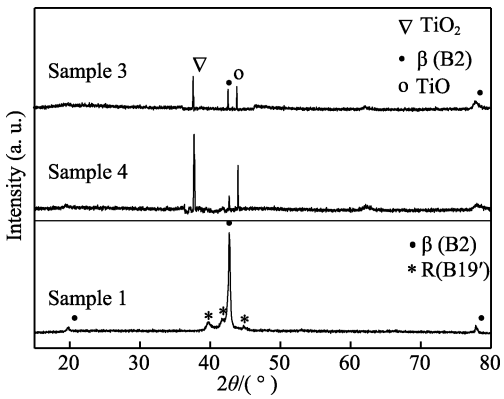


图 6　NiTi 合金样品的 XRD 图谱
Fig.6 XRD patterns of NiTi alloys after laser remelting

Sample 4 的 XRD 图谱中各相的衍射峰强度，可以发现，激光熔凝处理后样品表面的 TiO_2 相含量远高于 β 相和 TiO 相，即样品表层的氧化物以 TiO_2 为主。文献[20]指出，NiTi 合金进行激光熔凝时，表层氧化物的类型与扫描速度有关。当扫描速度较快时，合金表面只形成一种氧化物，即 TiO_2；而扫描速度较低时，除了 TiO_2 外，还能形成其他 Ti 的氧化物。事实上，本文选用的扫描速度远低于文献，得出的结论也与文献报道相符。

2.3　生物腐蚀性行为

图 7 为 NiTi 合金样品在 SBF 溶液中浸泡不同时间后的表面腐蚀形貌。由图可知，浸泡 4 h 后 3 种样品的表面均出现少量点腐蚀坑，以未经加工的 Sample 1 最多。随着浸泡时间的增加，合金表面的腐蚀坑也逐渐增加，但是可以明显看出，相同条件下，激光熔凝处理后的 Sample 3 和 Sample 4 表面的点腐蚀坑远少于未加工样品。

表 2 列出了 3 种样品在 SBF 溶液中分别浸泡 4 h 和 168 h 后测得的溶液中 Ni^{2+}的浓度值。可以看到，Sample 1 在浸泡 4 h 后的溶液中检测到了少量的 Ni^{2+}，而 Sample 3 和 Sample 4 的浸泡液中未能检出。这是因为未经加工的 NiTi 合金表面含有大量的 Ni 元素，浸泡后由于 SBF 溶液的腐蚀作用而溶解到溶液中。激光加工后的样品表面主要是致密的 TiO_2 氧化膜（见上文分析），所以在浸泡初期能有效地阻挡 SBF 溶液的腐蚀。激光加工后的 2 个样品在 SBF 溶液中浸泡 168 h 后，浸泡液中 Ni^{2+}浓度几乎相当，但与 Sample 1 相比均降低了 64%。结果表明，激光熔凝处理能够提高 NiTi 合金的耐腐蚀性能，并有效地抑制了 Ni^{2+}在 SBF 溶液中的溶出。

图 8 为 NiTi 合金激光熔凝前后在 SBF 溶液中的开路电位与时间的关系曲线。由图可知，在开路电位稳定后，Sample 3 和 Sample 4 的开路电位都明显高于 Sample 1，Sample 3 的开路电位比 Sample 4 略高。一般认为，开路电位与腐蚀倾向存在一定的对应关

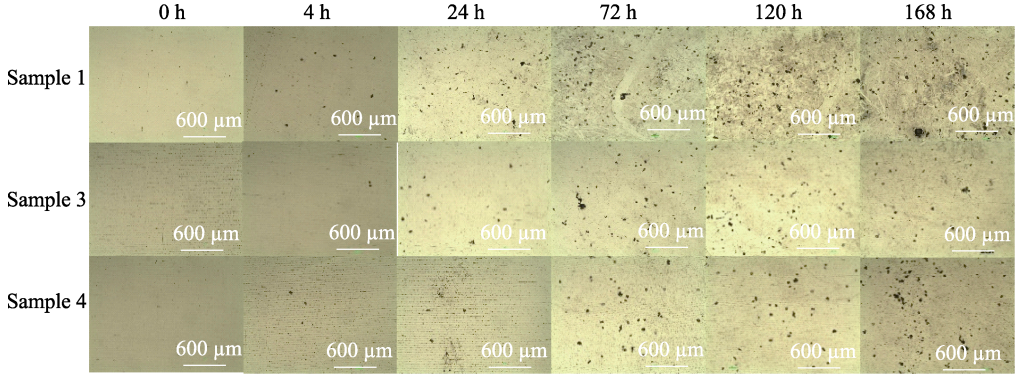


图 7　不同 NiTi 合金样品在 SBF 溶液中浸泡不同时间后的表面形貌
Fig.7 Corrosion morphologies of NiTi specimens after immersion in SBF solution for different time

表 2　NiTi 合金样品浸泡后 SBF 溶液中的 Ni^{2+}浓度

Tab.2 Concentration of Ni^{2+} ions in SBF solution after immersion

Specimens	Concentration/(μg·L^{-1})	
	4 h	168 h
Sample 1	2	86
Sample 3	0	31
Sample 4	0	34

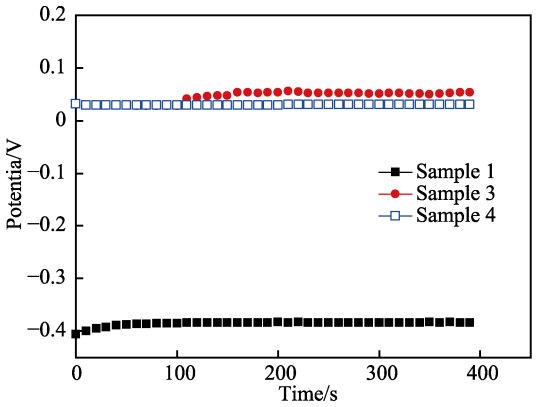


图 8　NiTi 合金激光熔凝前后在 SBF 溶液中的开路电位

Fig.8 Time-dependence of the open circuit potential curves of different NiTi specimens in SBF solution

系，即开路电位越低，腐蚀倾向越大。这是因为开路电位是相对于参比电极存在的，可以用来判断金属在电偶腐蚀过程中的极性，开路电位越低，代表其与参比电极相比更容易失去电子，发生阳极反应，从而发生腐蚀，所以开路电位越负，腐蚀倾向越大。这说明经过激光加工后的样品的耐腐蚀性能优于未加工样品。

图 9 为 NiTi 合金 Sample 1 以及激光加工后的 Sample 3 和 Sample 4 在 SBF 溶液中的动电位极化曲线。图中显示，与 Sample 1 相比，经激光加工后的 Sample 3 和 Sample 4 的腐蚀电位明显正移，而腐蚀电流密度明显降低。表 3 给出了图 9 中各样品拟合得出的腐蚀电位和腐蚀电流密度，以及通过法拉第定律求出的腐蚀速率，可以发现，经过激光熔凝处理后，与 Sample 1 相比，Sample 3 的腐蚀电位上升了 435 mV，腐蚀电流密度和腐蚀速率均下降 83%左右；Sample 4 的腐蚀电位上升了 413 mV，腐蚀电流密度和腐蚀速

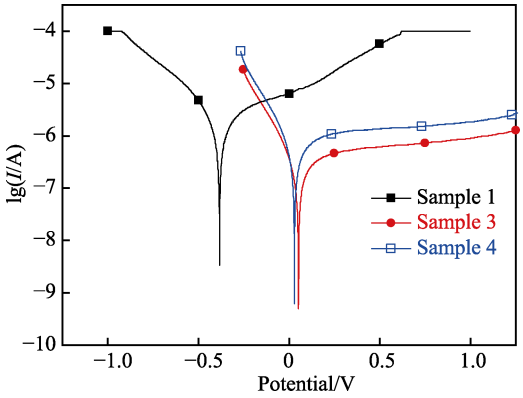


图 9　不同样品在 SBF 溶液中的动电位极化曲线

Fig.9 Potentiodynamic polarization curves of different NiTi specimens in SBF solution

表 3　不同 NiTi 合金样品在 SBF 溶液中的电化学腐蚀结果和腐蚀速率

Tab.3 Results of potentiodynamic corrosion tests and corrosion rate of different NiTi specimens in SBF solution

Specimens	E_{corr}/mV	J_{corr}/(10^{-7} A·cm^{-2})	CR/(10^{-3} mm·a^{-1})
Sample 1	–383	12.490	8.40
Sample 3	52	2.118	1.32
Sample 4	30	4.761	3.20

率均下降 62%左右。结果进一步证实 NiTi 合金经过激光熔凝处理后，其耐腐蚀性得到了增强。

图 10 为 3 种 NiTi 合金样品的表面与 SBF 溶液间的表观接触角图。由图可以看出，经过激光熔凝处理后的 Sample 3 和 Sample 4 与 SBF 溶液的接触角大小相当，均明显高于 Sample 1 的接触角，这也意味着激光加工后 NiTi 合金样品由原来的亲水表面变为疏水表面。从前面的 XRD 分析结果可知，激光加工后在样品表面形成了一层致密均匀的氧化层，该氧化层能有效地阻挡腐蚀介质与基体直接接触[21]；另一方面，接触角增大，同样也减少了材料表面与腐蚀介质的接触面积，两者均能提升合金在 SBF 中的耐腐蚀性能[22]，从而有效地抑制了 Ni^{2+}的溶出。

2.4　腐蚀机理分析

图 11 为 Sample 3 浸泡 168 h 后表面的腐蚀坑及

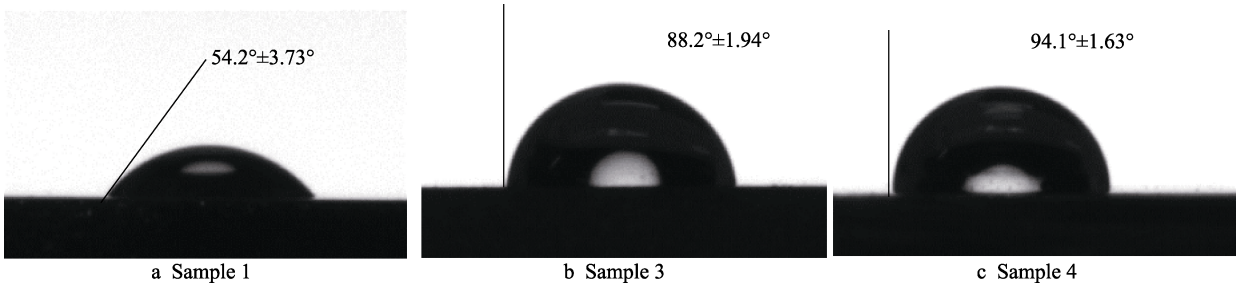


图 10　SBF 溶液在样品表面接触状态侧视图

Fig.10 Pictures in side view of SBF solution on NiTi alloys: a) Sample 1; b) Sample 3; c) Sample 4

其能谱图。由图可见，在腐蚀坑内出现了 S、Cl 和 K 等化学元素。腐蚀过程中，Cl^-会在点蚀坑内以及表面活性点区域聚集，从而使合金表面出现大量点蚀坑。众所周知，溶液中的 Cl^-具有很强的穿透性，并且容易吸附在合金表面，从而破坏合金表面的氧化膜[23]。而且 Cl^-还能和溶液中的 H^+结合，营造局部的酸性环境，从而加速 Cl^-对合金表面的侵蚀。

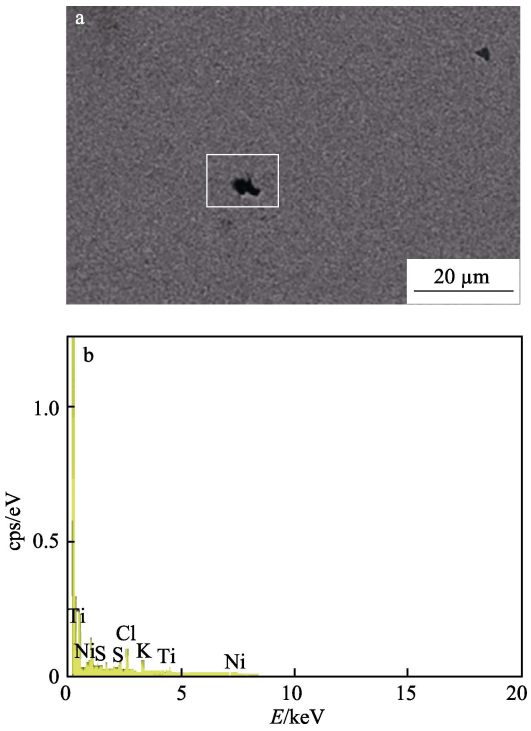


图 11　NiTi 合金表面点蚀坑（a）及能谱（b）
Fig.11 Corrosion pits (a) and its energy spectrum (b) on the surface of NiTi alloys after immersion

图 12 为 NiTi 合金激光熔凝处理前后在 SBF 溶液中的腐蚀示意图。可以看出，未加工样品的表面在 SBF 溶液中能形成一层钝化膜（图 9 极化曲线中具有明显的钝化行为）。文献[24]指出，这层钝化膜主要由 TiO_2 和少量 NiO 组成，且非常薄，通常只有几十纳米厚。在合金表面发生如下电极反应：

$$Ti + H_2O - 4e = TiO_2 + 4H^+ \quad (3)$$

$$Ni + H_2O - 2e = NiO + 2H^+ \quad (4)$$

$$Ni + 2Cl^- - 2e = NiCl_2 \quad (5)$$

$$NiO + 2Cl^- + 2H^+ = NiCl_2 + H_2O \quad (6)$$

$$TiO_2 + 2H^+ = TiO^{2-} + H_2O \quad (7)$$

式(3)—(4)表明，靠近合金表面的 SBF 溶液环境微区的 pH 下降，加速了 Cl^-对合金表面的腐蚀，最终导致钝化膜被破坏，大量 Ni^{2+}溶出，而钝化膜一旦被破坏很难修复。

激光加工后，由于样品的熔凝层表面覆盖了一层致密的 TiO_2 氧化膜[25]，且这层氧化膜的厚度远大于钝化膜的厚度，所以在浸泡初期可以有效地阻挡腐蚀介质的侵入。但是，随着浸泡时间的增加，合金表面氧化膜会因为点蚀而被破坏。文献[26]指出，合金表层发生氧化后在氧化膜下方（次表层）存在着一层富 Ni 区，该区域中 Ni 元素的含量大于 Ti 含量。当表面氧化膜破坏后，这层富 Ni 区将发生腐蚀，从而在溶液中快速溶出了大量的 Ni^{2+}。另外，由于熔凝层的晶粒细小均匀，且腐蚀电位相对基体较高，也能在一定程度上提高合金抑制 Ni^{2+}溶出的能力。

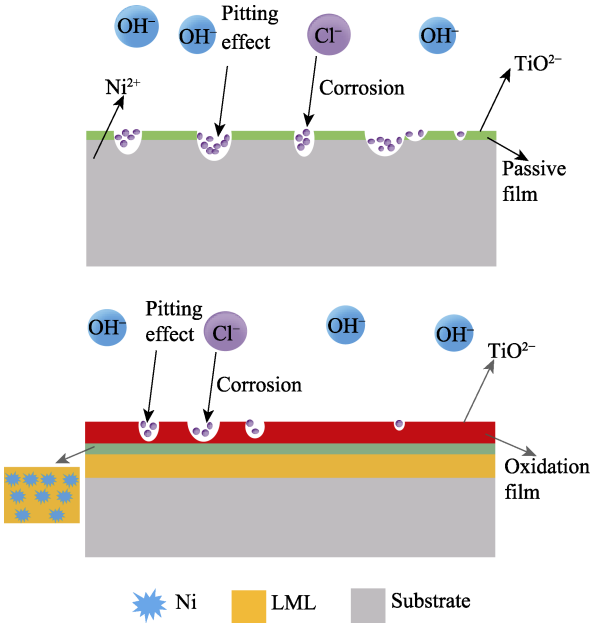


图 12　NiTi 合金激光熔凝前后在 SBF 溶液中的腐蚀示意图
Fig.12　Schematic of corrosion mechanism of substrate and LML of NiTi alloy in SBF solution

3　结论

1）NiTi 合金经激光熔凝处理后，在样品表面形成裂纹和孔洞。通过调整激光功率和扫描速度可改善裂纹和孔洞的大小和分布。

2）NiTi 合金经激光熔凝处理后，在合金表面形成了厚度为 90~150 μm 的熔凝层，该熔凝层表面主要由 β 相、TiO_2 以及少量的 TiO 相组成，而基体主要由针状的 β 相以及少量块状 R 相组成。

3）NiTi 合金经激光熔凝处理后，相较于未处理的样品，样品在 SBF 溶液中的腐蚀电位分别正移了 435 mV 和 413 mV，腐蚀电流密度分别下降 83%、62%左右；168 h 浸泡后溶液中 Ni^{2+}浓度下降了 1/3。

4）NiTi 合金经过激光熔凝处理后，合金表面的氧化膜和熔凝层能有效地提高合金在 SBF 溶液中的耐腐蚀性能。

参考文献:

[1]　KASSAB E, DA CUNHA PONCIANO GOMES J A. Corrosion Induced Fracture of NiTi Wires in Simulated

Oral Environments[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2021, 116: 104323.

[2] SANTIWONG P, KOBKITSAKUL P, KHANTACHAWANA A, et al. Effect of Laser Welding on Mechanical Properties of Round-Rectangular Nickel-Titanium (NiTi) Orthodontic Wires[J]. Orthodontic Waves, 2021, 80(1): 33-40.

[3] 崔跃, 张宝祥, 马连彩, 等. 镍钛合金在医疗器械领域应用和表面改性研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(S2): 197-200.
CUI Yue, ZHANG Bao-xiang, MA Lian-cai, et al. Research of Application and Surface Modification of NiTi Alloy in Medical Instruments[J]. Materials Review, 2017, 31(S2): 197-200.

[4] XIE Wei-jie, QUINN J, ZHANG Jia-cheng, et al. Control of Laser-Gas-Material Interactions to Enhance the Surface Properties of NiTi for Orthopaedic Applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 421: 127403.

[5] 宋志浩, 缪卫东, 陈桂, 等. Candy-plug 型 NiTi 合金血管支架力学性能的有限元分析[J]. 稀有金属, 2020, 44(7): 706-715.
SONG Zhi-hao, MIAO Wei-dong, CHEN Gui, et al. Mechanical Analysis of Candy-Plug NiTi Alloy Vascular Stents by Finite Element Analysis[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2020, 44(7): 706-715.

[6] FROST M, SEDLÁK P, KRUISOVÁ A, et al. Simulations of Self-Expanding Braided Stent Using Macroscopic Model of NiTi Shape Memory Alloys Covering R-Phase[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2014, 23(7): 2584-2590.

[7] HASSAN ALZAHRANI N, HUSSAIN ALAMOUDI K, AHMED EL GENDY M M A. Molecular Identification and Nickel Biosorption with the Dead Biomass of some Metal Tolerant Fungi[J]. Journal of Microbial & Biochemical Technology, 2017, 9(6): 589.

[8] GUO Hong-rui, DENG Hui-dan, LIU Huan, et al. Nickel Carcinogenesis Mechanism: Cell Cycle Dysregulation[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(5): 4893-4901.

[9] ZHU Yu-sha, CHEN Qiao-yi, JORDAN A, et al. RUNX2/miR-31/SATB2 Pathway in Nickel-Induced BEAS-2B Cell Transformation[J]. Oncology Reports, 2021, 46(2): 154.

[10] FACCIONI F, FRANCESCHETTI P, CERPELLONI M, et al. In Vivo Study on Metal Release from Fixed Orthodontic Appliances and DNA Damage in Oral Mucosa Cells[J]. American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics, 2003, 124(6): 687-693.

[11] SAKAMOTO K, YOKOI K, SAITO A, et al. Photocatalytic Activity of the Oxide Layer Formed on NiTi Surface through Thermal Oxidation Process[J]. Materials Transactions, 2014, 55(8): 1332-1336.

[12] DAWOOD N M, ALI E L. The Effects of Chemical Oxidation on Corrosion Behavior of Ni-Ti Alloy[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2021, 1094(1): 012160.

[13] ASL R M, YOUSEFPOUR M, SHANAGHI A. The Investigation of Corrosion Behavior of ZrO_2-Al_2O_3-Inhibitor/AA2024 Nanocomposite Thin Film Using Sol-Gel and AHP-TOPSIS Method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 262: 124220.

[14] YAMASAKI K, TANIHO H, TATE K, et al. Electrolyte Effect in Pulsed Anodization of NiTi Alloy to Form a Ni-Free Oxide Layer[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 417: 127221.

[15] 孙怡冉, 赵婷婷, 王胜难, 等. NiTi 合金表面改性研究进展[J]. 稀有金属, 2014, 38(2): 312-319.
SUN Yi-ran, ZHAO Ting-ting, WANG Sheng-nan, et al. Progress in Surface Modification of NiTi Shape Memory Alloy[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2014, 38(2): 312-319.

[16] SUN Z, ANNERGREN I, PAN D, et al. Effect of Laser Surface Remelting on the Corrosion Behavior of Commercially Pure Titanium Sheet[J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 345(1-2): 293-300.

[17] ZHANG Zhou, TAN Xiang-hu, ZHANG Jing, et al. Suppression of Shrinkage Porosity in Laser-Joining of CFRP and Steel Using a Laser Surface Modification Process “Surfi-Sculpt ®”[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2018, 85: 184-192.

[18] ZHANG Zhen, YUAN Xin-long, ZHAO Zhan-yong, et al. Electrochemical Noise Comparative Study of Pitting Corrosion of 316L Stainless Steel Fabricated by Selective Laser Melting and Wrought[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 894: 115351.

[19] SHI Lei-lei, ZHOU Jian-tao, LI Hui, et al. Evolution of Multi Pores in Ti6Al4V/AlSi10Mg Alloy during Laser Post-Processing[J]. Materials Characterization, 2021, 176: 111109.

[20] 崔振铎. 生物医学用镍钛形状记忆合金激光表面改性的研究[D]. 天津: 天津大学, 2003.
CUI Zhen-duo. A Study upon Laser Surface Modifications on NiTi Shape Memory Alloy for Biomedical Applications[D]. Tianjin: Tianjin University, 2003.

[21] SHAO Ming-zeng, ZHAO Xu, YANG Hong-bo. Oxidation Behavior of NiTi Alloy under Low Oxygen Partial Pressure[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(4): 1107-1112.

[22] OU S F, WANG Kuang-kuo, HSU Y C. Superhydrophobic NiTi Shape Memory Alloy Surfaces Fabricated by Anodization and Surface Mechanical Attrition Treatment[J]. Applied Surface Science, 2017, 425: 594-602.

[23] WANG Xiao-ping, SHAO Min-hua, YE Chen-qing, et al. Study on Effect of Chloride Ions on Corrosion Behavior of Reinforcing Steel in Simulated Polluted Concrete Pore Solutions by Scanning Micro-Reference Electrode Technique[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 895: 115454.

（下转第 420 页）