

医用 NiTi 合金在 Hank's 模拟体液中的微磨损行为

薛燕¹, 王振国²

(1.重庆工程职业技术学院, 重庆 402260; 2.北京航空航天大学 北京 100191)

摘要: **目的** 研究医用 NiTi 合金在 Hank's 模拟人体生理溶液中的微磨损行为。**方法** 采用 TE66 微磨粒磨损试验机对医用 NiTi 合金进行微磨损测试, 计算合金磨损率, 采用 SEM 观察合金磨损后的表面形貌来分析磨损机制。在测试过程中考虑加载载荷、磨损颗粒浓度、磨损颗粒类型及尺寸对合金微磨损行为的影响。**结果** NiTi 合金的磨损率随载荷的增加而降低。当载荷小于 1.0 N 时, 合金的磨损率受磨损颗粒浓度的影响不大; 当载荷大于 1.0 N 时, 合金的磨损率随磨损颗粒浓度的增加而增加。在同一尺寸下, 由于 SiC 颗粒具有较高的硬度和较大的切削力, 所导致的 NiTi 合金的磨损率比 Al₂O₃ 颗粒造成的磨损率要大。当磨损颗粒为 SiC 时, NiTi 合金的磨损率随磨损颗粒尺寸的变化无明显规律性。在所涉实验条件下, 当磨损颗粒为 SiC F1200, 摩擦配偶为 ZrO₂, 加载载荷为 2.0 N, 磨损颗粒质量浓度为 0.05 g/cm³ 时, 所获得 NiTi 合金的磨损率最低, 为 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。**结论** 在同一磨损颗粒浓度下, 合金的磨损率随加载载荷的增加而降低。在较低载荷时, 磨损颗粒的浓度对合金的磨损率影响不大; 在较高载荷下, 随磨损颗粒浓度的增加, 合金的磨损率增加。磨损机制以磨粒磨损为主。

关键词: NiTi 合金; 模拟体液; 微磨损; 摩擦副; 磨损颗粒

中图分类号: TG115.5+8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)11-0097-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.015

Micro-wear Behavior of the Medical NiTi Alloy in Hank's Simulated Body Fluid

XUE Yan¹, WANG Zhen-guo²

(1.Chongqing Vocational Institute of Engineering, Chongqing 402260, China; 2.Beihang University, Beijing 100191, China)

ABSTRACT: The work aims to study the micro-wear behavior of the NiTi alloy in Hank's simulated body fluid. The micro-wear test was carried out on medical NiTi alloy by the TE66 micro-scale abrasion tester to calculate the wear rate and scanning electron microscopy was adopted to observe the alloy surface to analyze the wear mechanism. The effects of load, particle concentration, type and size of wear particles were considered during test. The wear rates decreased with increasing of the applied load. When the load was lower than 1.0 N, the effect of particle concentration was insignificant. When the load was higher than 1.0 N, the wear rate increased with increasing of the particle concentration. Under the same size, SiC particles had higher hardness and cutting force, so the wear rate of NiTi alloy was higher than that of Al₂O₃ particles. When the particles were SiC, the wear rate of NiTi alloy did not change obviously with the size of wear particle. In the experimental conditions, when the particles were SiC F1200, friction pair was ZrO₂ and particle concentration was 0.05 g/cm³, the minimum wear rate of $2.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ was obtained. In the same concentration of wear particle, the wear rate of alloy decreases as the load increases. Under lower

收稿日期: 2018-08-08; 修订日期: 2018-09-11

Received: 2018-08-08; **Revised:** 2018-09-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51401027); 中国博士后科学基金资助项目 (2016M591040)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51401027) and China Postdoctoral Science Foundation (2016M591040)

作者简介: 薛燕 (1980—), 女, 硕士, 主要研究方向为轻合金成形工艺及表面改性。

Biography: XUE Yan(1980—), Female, Master, Research focus: forming technology and surface engineering for surface light alloys.

通讯作者: 王振国 (1983—), 男, 博士, 主要研究方向为生物医用钛合金及金属材料的腐蚀-磨损行为。邮箱: wangguo8356@163.com

Corresponding author: WANG Zhen-guo(1983—), Male, Doctor, Research focus: biomedical titanium alloy and the corrosion-wear behavior of metal material. E-mail: wangguo8356@163.com

load, the concentration of wear particle has no significant effects on wear rate of alloy. Under higher load, the wear rate of alloy increases as the concentration of wear particle rises. The wear mechanism in this experiment is mainly the abrasive wear.

KEY WORDS: NiTi alloy; simulated body fluid; micro-wear; friction pair; wear particles

NiTi 合金以其独特的形状记忆效应、超弹性、良好的耐腐蚀性能和耐摩擦磨损性能等,被广泛应用于医疗器械领域,尤其是作为锁骨器、骨钉、人工关节等外科植入医疗器械使用^[1-6]。作为骨科植入器械使用时,尤其是制作成人工关节使用时,需要承受来自人骨或其他人工假体的压力,长期使用后,在人体体液环境下会产生磨损^[7-9]。磨损所产生的磨屑或磨损颗粒可诱导骨吸收,从而引发一系列的生物学反应,导致局部骨溶解,进一步致使人工假体的无菌松动和失效^[10-11]。Xu 等^[6]对 NiTi 合金在 Hank's 溶液中与人骨配磨的微动摩擦系数进行研究,结果表明, Hank's 溶液的润滑作用使合金与骨之间的摩擦系数变小,但其腐蚀作用会使摩擦系数增大。Imbeni 等^[7]的研究表明,磨粒的多角性和尺寸对 NiTi 合金的磨损率均有影响,且磨损表面的粗糙度随磨粒尺寸的增加而增加。Wang 等人^[8-11]对生物医用 Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn 合金的微磨损行为的研究结果表明,在模拟人体生理环境下,摩擦配副、磨损颗粒、颗粒的浓度、加载载荷、滑动速度等因素均对合金的微磨损行为有影响。

对于生物医用钛合金的微磨损行为已有研究^[7-11],但对医用 NiTi 合金的微磨损行为的研究报道还不多见。因此为详细了解 NiTi 合金作为关节假体材料时在模拟人体生理环境下的微磨损行为,本文考察了磨

损颗粒的浓度、加载载荷、磨损颗粒种类和尺寸对合金微磨损行为的影响,为该合金作为人体植入材料在临床上的应用提供重要的数据参考,具有一定的理论价值和临床意义。

1 实验

1.1 材料

在本文中所使用的材料为生物医用近等原子比的 NiTi 合金,其显微硬度为 348HV。使用电火花线切割把实验用合金加工成尺寸为 30 mm×20 mm×3 mm 的样品,使用 200[#]、400[#]、600[#]、800[#]、1000[#]、1200[#]和 1500[#]的 SiC 水砂纸逐级打磨至光滑,打磨之后用无水乙醇超声清洗 10 min,晾干,放置在干燥器中待用。样品表面粗糙度为(0.062±0.002) μm。

1.2 实验过程

实验在 TE66 微摩擦磨损试验机上进行^[7]。实验时,样品与摩擦配偶采用球-平板模式, NiTi 合金样品固定在平板上,摩擦配偶在载荷作用下于被测试样品表面上自由旋转,带有磨损颗粒的模拟人体体液通过胶管注入样品与摩擦配偶的接触面。使用的磨损颗粒 SEM 形貌见图 1,包括 SiC F1000 (4.5±0.8 μm)、

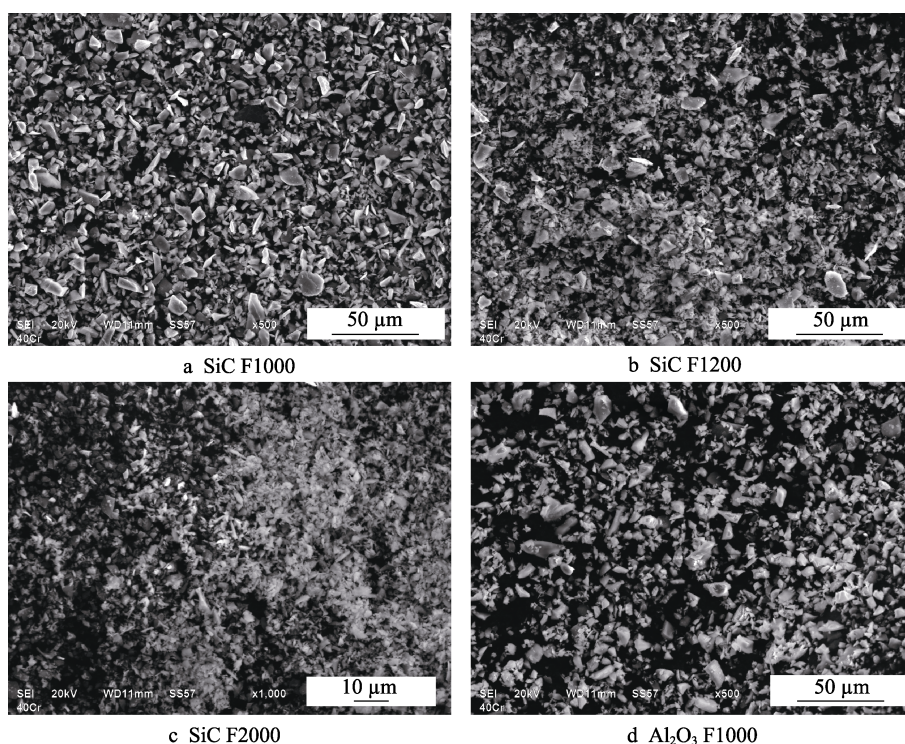


图 1 不同种类规格的磨损颗粒的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphology of different wear particles

SiC F1200 ($3.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$)、SiC F2000 ($1.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$)和 Al_2O_3 F1000 ($4.5 \pm 0.8 \mu\text{m}$)。实验过程中采用的模拟人体生理溶液为 Hank's 溶液^[8], 实验温度为 $(37 \pm 0.5)^\circ\text{C}$, 摩擦配偶的直径和旋转速度分别为 25.4 mm 和 150 r/min, 滑移距离为 38 m。实验时, 在 Hank's 溶液中添加一定数量的磨损颗粒, 颗粒质量浓度有 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 g/cm^3 , 采用的载荷有 0.2、0.5、1.0、1.5、2.0 N, 使用的摩擦配偶有 ZrO_2 、 Si_3N_4 和 Al_2O_3 陶瓷球。实验参数的选择主要根据人类行动规律、前人相关研究文献并结合使用设备的自身参数而设计^[6-7, 9]。实验后采用数显式显微镜测量磨损痕迹直径, 为确保实验的准确性, 同一条件下的实验进行 3 次。采用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的磨损形貌。

1.3 计算

实验后磨损痕迹的磨损体积通过以下公式算得:

$$V = \frac{\pi b^4}{64R} \quad (1)$$

式中: V 为磨损体积, mm^3 ; b 为磨损痕迹直径, mm; R 为摩擦配偶的直径, 25.4 mm; π 取 3.14。

通过合金的磨损体积可计算相应的磨损率:

$$K = \frac{V}{SN} \quad (2)$$

式中: K 为磨损率, $\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$; S 是为滑行距离, mm; N 为加载的载荷, N。

2 结果及分析

2.1 浓度和载荷的影响

在摩擦配偶为 ZrO_2 、磨损颗粒为 SiC F1000 的条件下, 合金加载载荷和粒子浓度与磨损率之间的关系如图 2 所示。可以看出, 随加载载荷的增加, 合金的磨损率呈现降低的趋势。在较低加载载荷下 (0.2、0.5、1.0 N), 合金的磨损率随粒子浓度增加的规律性不明显; 但在较高加载载荷下 (1.5、2.0 N), 合金的磨损率随粒子浓度增加而增加。当加载载荷最小 (0.2 N)、磨损颗粒质量浓度最大 (0.05 g/cm^3) 时, 获得的合金磨损率最大, 为 $6.4 \times 10^{-4} \text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$; 相反, 当加载载荷最大 (2.0 N), 磨损颗粒质量浓度最小 (0.01 g/cm^3) 时, 获得的合金磨损率最小, 为 $4.3 \times 10^{-5} \text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 为最大磨损率的 6.7%。通常情况下, 作用在摩擦配偶与样品之间的正压力随载荷的增加而加大, 导致单个磨损颗粒所遭受到的压力增大。在较大正压力作用下, 磨损颗粒嵌入样品表面, 且随压力增加, 磨损颗粒嵌入样品内的深度也会增加。同时作用在滑动方向上的切应力产生犁沟效应, 导致材料从表面剥离、脱落而流失。而从样品表面剥离、脱落的材料一旦进入摩擦配偶与样品之间, 会以

硬质颗粒的形式参与到磨损过程中, 进一步加剧磨损, 导致材料流失^[9-11]。

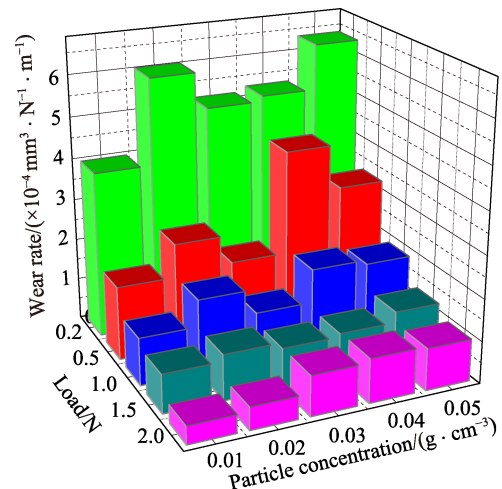


图 2 NiTi 合金在不同加载载荷和粒子浓度下的磨损率

Fig.2 Wear rate of the NiTi alloy under different loading and particle concentration

从式 (2) 中可知, 合金的磨损率与载荷和磨损体积有关, 在载荷一定时, 磨损率随磨损体积增加而增加。随粒子浓度增加, 单位体积内磨损颗粒的数量增多, 进入摩擦配偶与样品之间的磨损颗粒相应增多, 在样品表面的切削点增加, 对材料的破坏力增加, 致使材料磨损体积增加^[9-10]。当磨损进行时, 由犁削作用而产生的沟槽内充满具有腐蚀性的 Hank's 溶液, 使磨损表面由于塑性变形和切削堆积起来的材料变得疏松, 在载荷作用下比较容易脱落而裸露出新鲜表面, 新鲜表面被腐蚀, 再被磨损, 如此反复, 腐蚀加剧磨损, 磨损加速腐蚀, 导致材料流失严重^[11]。

2.2 不同磨损颗粒的影响

在摩擦配偶为 ZrO_2 、粒子质量浓度为 0.05 g/cm^3 的条件下, 不同磨损颗粒与磨损率之间的关系如图 3 所示。可以看出, 在同种磨损颗粒下, 合金的磨损率随磨损颗粒尺寸的变化不大; 而在同种磨损颗粒尺寸

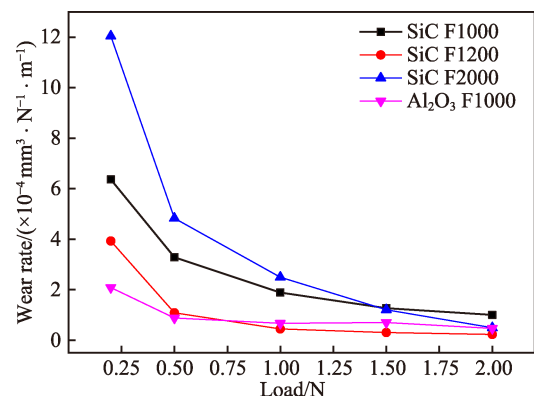


图 3 NiTi 合金在不同磨损颗粒下的磨损率

Fig.3 Wear rate of the NiTi alloy under different wear particles

下, SiC 磨损颗粒造成的合金磨损率比 Al_2O_3 颗粒造成的磨损率要大。从图中数据可以看出, 当磨损颗粒尺寸最小 (SiC F2000), 且加载载荷最低 (0.2 N) 时, 获得较大的合金磨损率, 为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; 当磨损颗粒为 SiC F1200, 加载载荷为 2.0 N 时, 获得较小的合金磨损率, 为 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。与生物医用 Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn 合金在类似实验条件下所获得的磨损率相比, NiTi 合金的磨损率要低 1~2 个数量级^[10], 充分说明 NiTi 合金作为骨科植入材料使用时的耐磨性优于生物医用钛合金。

在磨损过程中, 尤其磨粒磨损, 直接作用在测试样品表面的是模拟体液中的磨损颗粒, 磨损颗粒对于测试材料磨损率的影响体现在多个方面, 如磨粒尺寸、硬度、形状和种类等等^[12-14]。本文所使用磨损颗粒的 SEM 形貌如前文图 1 所示, 从中可以看出磨粒的尺寸变化和形状多样性。一般情况下, 在磨粒磨损过程当中, 金属材料的流失随磨损颗粒尺寸的增加而增加, 但是一旦磨损颗粒的尺寸增加到一定值 (临界尺寸) 后, 金属材料的流失不再随磨损颗粒尺寸的增加而增加。磨损颗粒的临界尺寸, 与所参与磨损过程的金属材料的性能有很大关系^[15]。磨损颗粒的尺寸对所测试金属材料的流失的影响有三个方面^[16-17]: 1) 当磨损颗粒的尺寸大于临界尺寸时, 金属材料的流失变化不大; 2) 当磨损颗粒的尺寸处于临界尺寸与跃变尺寸之间时, 金属材料的流失随磨损颗粒尺寸的减小而降低; 3) 当磨损颗粒的尺寸比跃变尺寸小时, 金属

材料的流失不随磨损颗粒尺寸的变化而发生变化。

磨损颗粒的硬度对于金属材料的流失具有一定的影响, 在其他服役工况条件相同时, 磨损颗粒的硬度越高, 耐摩擦磨损性能就越好, 其所拥有的切削性能也就越好。SiC 磨损颗粒的硬度在 3100~3400HV 之间, 而 Al_2O_3 磨损颗粒的硬度在 2200~2300HV, 所以在同尺寸下, SiC 磨损颗粒对 NiTi 合金造成的质量流失要大于 Al_2O_3 , 这主要是由于高硬度的 SiC 磨损颗粒所具有的切削力较强所致。磨损颗粒的形状对于材料的流失也有影响, 典型的磨损颗粒形状有三种: 尖锐型、多角型和球型^[17]。在一定的加载载荷下, 尖锐型磨损颗粒的尖角接触测试样品表面时, 磨损颗粒的所有能量均集中在尖角所接触的面上, 而接触面比磨损颗粒的投影面积小很多, 此时测试样品表面需承受较大的压力, 导致测试样品表面容易应力集中而产生裂纹, 造成更多的材料流失。对于多角形磨损颗粒和球形磨损颗粒而言, 多角形磨损颗粒造成的材料流失要比球形磨损颗粒造成的材料流失更严重^[18]。因此, 磨损颗粒对于材料流失的影响比较复杂, 要根据其服役环境具体分析。

2.3 磨损机制

为分析医用 NiTi 合金在模拟体液环境中的磨损机制, 选取典型实验条件下的磨损 SEM 形貌进行分析, 如图 4 所示。摩擦配偶为 ZrO_2 陶瓷球, 加载载荷 1.0 N, 磨损颗粒的质量浓度为 0.05 g/cm^3 , 磨损颗粒为 SiC

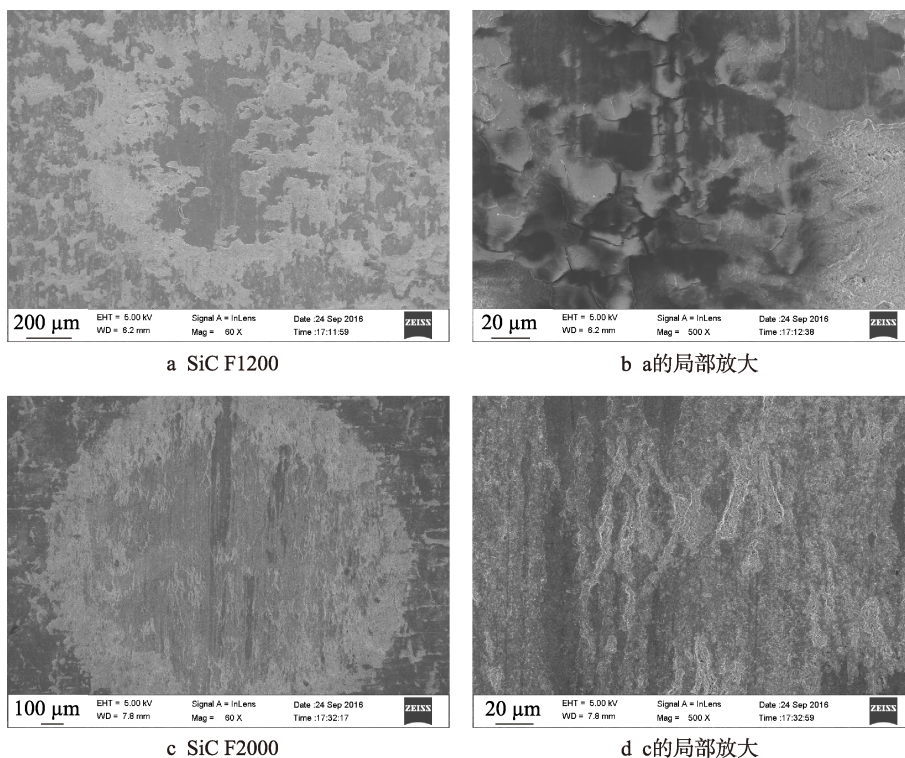


图 4 NiTi 合金在不同磨损颗粒下磨损表面的 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphology of wear surface under different wear particles: a) SiC F1200; b) Magnification of a); c) SiC F2000; d) Magnification of c)

F1200 和 SiC F2000。从图 4 中可明显地观察到合金的磨损表面有材料剥落和犁沟, 是典型的磨粒磨损, 这主要是由磨损颗粒的嵌入和切削所产生的^[19-20]。材料的剥落主要是由于在磨损过程中, 一方面在磨损表面发生材料的转移, 另一方面在测试样品表面产生微细裂纹(图 4b), 并且裂纹垂直于运动方向扩展, 在载荷的作用下, 这些裂纹不断被碾压、破碎, 最终随磨损的进行从材料表面脱落^[10,19]。犁沟来源于磨损颗粒和硬质颗粒的微切削以及磨损过程产生的塑性变形, 在加载载荷作用下, 磨损颗粒嵌入测试样品表面, 在切应力作用下, 在测试样品表面沿着滑动方向出现沟槽。磨损颗粒尺寸不同, 嵌入测试样品表面的深浅不同, 所形成犁沟的宽度和深度亦不同。磨粒尺寸越小, 犁沟越细小且越浅, 如图 4a 和 4c 所示^[20]。

3 结论

1) NiTi 合金的磨损率随加载载荷的增加而降低。在低载荷下(0.2、0.5、1.0 N), 磨损颗粒浓度对合金的磨损率影响不大; 在较高载荷下(1.5、2.0 N), 合金的磨损率随磨损颗粒浓度增加而增加。

2) 在同种类磨损颗粒(SiC)下, NiTi 合金的磨损率随磨损颗粒尺寸的变化不明显。在同尺寸下, 由于 SiC 颗粒具有较大的切削力, 致使合金的磨损率比 Al₂O₃ 颗粒造成的磨损率要大。

3) 在本文实验条件下, 当磨损颗粒为 SiC F1200, 摩擦配偶为 ZrO₂, 加载载荷为 2.0 N, 磨损颗粒的质量浓度为 0.05 g/cm³ 时, NiTi 合金的磨损率最低, 为 $2.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

4) 通过观察典型实验条件下的样品磨损表面的 SEM 形貌可知, 磨损机制以磨粒磨损为主。

参考文献:

- [1] OHTSU N, HIRANO Y, TAKIGUCHI K. Comparison of NiTi alloy surfaces formed by anodization in nitric, phosphoric, and sulfuric acid electrolytes[J]. Surface & coatings technology, 2018, 335: 306-313.
- [2] ŠEVČÍKOVÁ J, BÁRTKOVÁ D, GOLDBERGOVÁ M, et al. On the Ni-ion release rate from surfaces of binary NiTi shape memory alloys[J]. Applied surface science, 2018, 427: 434-443.
- [3] DANILOV A, RAZOV A. Biocompatibility of NiTi implants: generated stresses and their experimental measurement[J]. Materials today: proceedings, 2017(4): 4861-4869.
- [4] KUNČICKÁ L, KOCICH R, LOWE T C. Advances in metals and alloys for joint replacement[J]. Progress in materials science, 2017, 88: 232-280.
- [5] BRICEÑO J, ROMEUA A, ESPINAR E, et al. Influence of the microstructure on electrochemical corrosion and nickel release in NiTi orthodontic archwires[J]. Materials science and engineering C, 2013, 33: 4989-4993.
- [6] XU Yang-tao, YIN Yan, XIA Tian-dong. Study on fretting friction coefficient between NiTi shape memory alloy and human bone in Hank's solution[J]. Rare metal materials and engineering, 2008, 37(7): 1201-1205.
- [7] IMBENI V, MARTINI C, PRANDSTRALLER D, et al. Preliminary study of micro-scale abrasive wear of a NiTi shape memory alloy[J]. Wear, 2003, 254: 1299-1306.
- [8] WANG Z, HUANG W, MENG X. Electrochemical behaviour of Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn biomedical alloy in different simulated physiological environments[J]. Materials science and technology, 2015, 31(11): 1335-1341.
- [9] 郑自芹, 王振国, 黄伟九. Hank's 模拟体液中 Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn 与 Ti-2.5Al-3Mo-2.5Zr 合金的微磨损行为[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(6): 1222-1227.
- [10] ZHENG Zi-qin, WANG Zhen-guo, HUANG Wei-jiu. Micro-scale wear behavior of biomedical material Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb and Ti-2.5Al-3Mo-2.5Zr alloy in Hank's solution[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2016, 26(6): 1222-1227.
- [11] 刘明, 王振国, 黄伟九. Hank's 模拟体液中医用 TLM 合金的微磨粒磨损行为[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(5): 1293-1299.
- [12] LIU Ming, WANG Zhen-guo, HUANG Wei-jiu. Micro-scale abrasive wear behavior of medical material TLM alloy in Hank's simulated body fluids[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2014, 24(5): 1293-1299.
- [13] WANG Zhen-guo, HUANG Wei-jiu, MA Yan-long. Micro-scale abrasive wear behavior of medical implant material Ti-25Nb-3Mo-3Zr-2Sn alloy on various friction pairs[J]. Materials science and engineering C, 2014, 42: 211-218.
- [14] SUNER S, BLADEN C L, GOWLAND N, et al. Investigation of wear and wear particles from a UHMWPE/multi-walled carbon nanotube nanocomposite for total joint replacements[J]. Wear, 2014, 317: 163-169.
- [15] SILVA F J G, CASAIS R B, MARTINHO R P, et al. Role of abrasive material on micro-abrasion wear tests[J]. Wear, 2011, 271: 2632-2639.
- [16] SUN D, WHARTON J A, WOOD R J K. Abrasive size and concentration effects on the tribo-corrosion of cast CoCrMo alloy in simulated body fluids[J]. Tribology international, 2009, 42: 1595-1604.
- [17] 庞佑霞, 黄伟九, 谭援强, 等. 工程摩擦学基础[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2004: 39-40.
- [18] PANG You-xia, HUANG Wei-jiu, TAN Yuan-qiang, et al. Fundamental of engineering tribology[M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 2004: 39-40.
- [19] BELLO J O, WOOD R J K, WHARTON J A. Synergistic effects of micro-abrasion-corrosion of UNS S30403, S31603 and S32760 stainless steels[J]. Wear, 2007, 263: 149-159.
- [20] COZZA R C. Influence of the normal force, abrasive slurry concentration and abrasive wear modes on the coefficient of friction in ball-cratering wear tests[J]. Tribology international, 2014, 70: 52-62.
- [21] 梁小平, 杨正方, 赵世海, 等. 磨粒对 ADZ 复合陶瓷材料磨损性能的影响[J]. 润滑与密封, 2004(3): 18-20.
- [22] LIANG Xiao-ping, YANG Zheng-fang, ZHAO Shi-hai, et al. Study on the effect of abrasive particles on the wear properties of alumina reinforced Y-TZP composites[J]. Lubrication engineering, 2004(3): 18-20.
- [23] SHARIFI S, STACK M M, STEPHEN L, et al. Micro-abrasion of Y-TZP in tea[J]. Wear, 2013, 297: 713-721.
- [24] 唐康康, 丁彰雄, 李超. 纳米 WC 增强 Ni 基合金喷熔层组织结构与抗磨粒磨损特性[J]. 表面技术, 2017, 46(8): 27-32.
- [25] TANG Kang-kang, DING Zhang-xiong, LI Chao. Micro-structure and abrasive wear resistance of nano-WC reinforced Ni-based alloy spray-melted coatings[J]. Surface technology, 2017, 46(8): 27-32.