

骨科固定用镍钛形状记忆合金的 摩擦磨损性能研究

卢启明^{1,2}, 王海忠¹, 陈晓伯¹, 薛群基¹

(1 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2 甘肃省人民医院, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 采用 SRV 摩擦磨损试验机考察了 GCr15 钢对常用骨科手术用固定材料——NiTi 形状记忆合金在干摩擦及润滑油和人工关节液润滑下的摩擦磨损性能, 同时考察了热处理对 NiTi 形状记忆合金摩擦磨损性能的影响; 采用扫描电子显微镜观察 NiTi 形状记忆合金磨损表面形貌, 并利用示差热分析(DSC)确定了 NiTi 合金的相变温度。结果表明: 经过热处理的 NiTi 合金的形状记忆相变温度与人体体温接近, 但热处理使 NiTi 合金的抗磨性能下降; NiTi 合金在摩擦过程中受摩擦热的影响发生相转变, 使其抗磨性能提高。相对于医用人工关节润滑液及其它润滑油而言, 双酯作为 GCr15/NiTi 合金的润滑剂表现出更好的减摩和抗磨能力。

关键词: NiTi 形状记忆合金; 人工关节液; 油润滑; 摩擦磨损性能

中图分类号: TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2005)02-0164-05

记忆合金是一类具有形状记忆功能的合金。自 1951 年美国首次报道金-镉(Au-Cd)合金具有形状记忆效应以来, 目前已发现有 20 多种合金具有形状记忆功能。钛合金的比强度高, 已广泛应用于航天航空工业。但钛合金摩擦系数大, 耐磨性差, 这限制了其工程应用^[1,2]。另外, 钛合金作为生物材料具有重量轻、无毒、耐腐蚀性能优良等特点, 但它不具备生物活性和生物相容性。因此, 许多研究人员尝试对钛及其合金进行改性处理, 以扩大其在生物和医学领域的应用。就现有的形状记忆合金材料而言, 考虑到其生物和化学稳定性, NiTi 合金在生物和医学领域的应用前景广阔^[3~5]。

目前, NiTi 合金以其奇特的形状记忆效应、生物相容性、超弹性及优良的耐磨性能和良好的耐腐蚀性能而在临床和医疗器械等方面获得了广泛应用^[6]。与此同时, NiTi 合金的独特性能对提高外科手术水平非常有利, 其形状记忆效应、超弹性以及高阻尼特性是传统内固定材料所无法比拟的。鉴于此, 其已作为人工关节而广泛用于医用外科手术中。值得注意的是, 人工关节经长期使用后会产生磨损, 所产生的磨屑可诱导骨吸收, 从而导致人工关节无菌松动和最终

失效^[7]。因此, 有必要深入开展关节材料的摩擦学研究, 以提高其耐磨性能和使用寿命。为此, 本文作者考察了 NiTi 形状记忆合金作为骨科用人工关节支架固定材料的摩擦磨损性能, 探讨了双酯、硅油、液体石蜡(LP)、去离子水及一种医用人工关节润滑液对其摩擦磨损性能的影响, 期望为其作为人工关节支架材料的医学应用提供实验依据。

1 实验部分

NiTi 合金由兰州西脉形状记忆合金公司提供, 其性能达到《医疗器械和外科植入物用 NiTi 形状记忆合金加工材标准》要求。分别选取未经热处理和经过热处理的 NiTi 合金进行性能比较, 热处理工艺为: 850 保温 10 min、随炉冷却、600 水淬、500 回火 40 min。

所选用的人工关节润滑液为临床治疗关节炎所用的玻璃酸钠注射液(商用名施沛特, 英文名 sodium hyaluronate injection, 简称为 SHI); 硅油(Silicon oil), 双酯(Double ester)及液体石蜡(LP, 化学纯)均为商业化学品, 蒸馏水由实验室自制。

采用 Optimol SRV 型摩擦磨损试验机评价 NiTi

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50405040)。

收稿日期: 2004-12-06; 修回日期: 2005-02-12/联系人薛群基, email: qjxue@ns.lzb.ac.cn

作者简介: 薛群基, 男, 1942 年生, 研究员, 中国工程院院士, 目前主要从事材料摩擦学及微观摩擦学研究。

合金的摩擦磨损性能 上试样为 GCr15 钢球(其直径为 $\phi 0$ mm, 硬度为 59~61HRC), 下试盘为 NiTi 合金试块 试验条件: 频率 10 Hz 振幅 1 mm、试验时间 20 min 采用 MH-5-VM 型显微硬度仪测定 NiTi 合金原始表面及其磨损表面硬度 采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察试盘磨斑表面形貌 委托耐驰公司上海应用实验室完成 NiTi 合金的 DSC

分析

2 结果及讨论

2.1 NiTi 合金材料的组成和热性能

EDS 分析结果表明, 未经热处理和经热处理的 NiTi 合金样品的元素组成(原子分数)均为 50.2% Ni 和 49.8% Ti 图 1 和图 2 分别示出了 NiTi 合金在

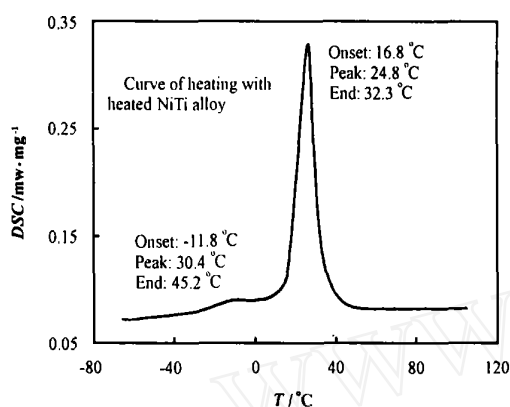


Fig 1 DSC curves of the heat-treated and untreated NiTi alloys in heating process

图 1 未热处理和热处理过的 NiTi 合金在升温过程中的 DSC 曲线

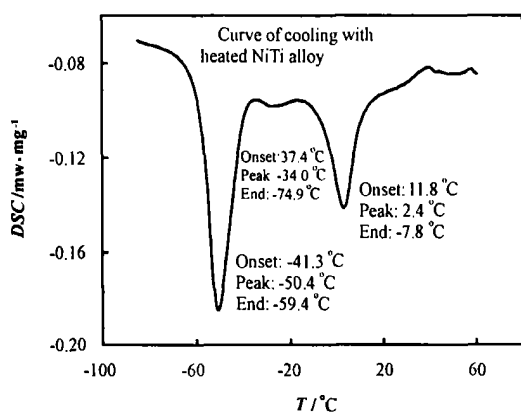
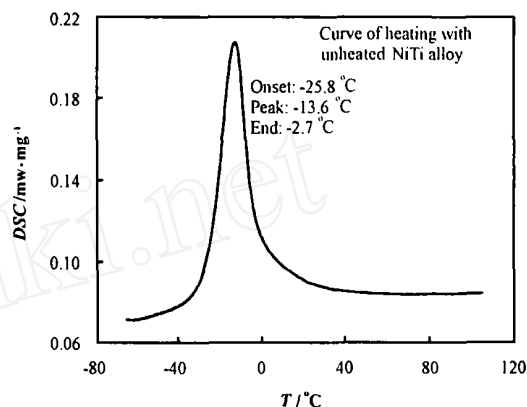
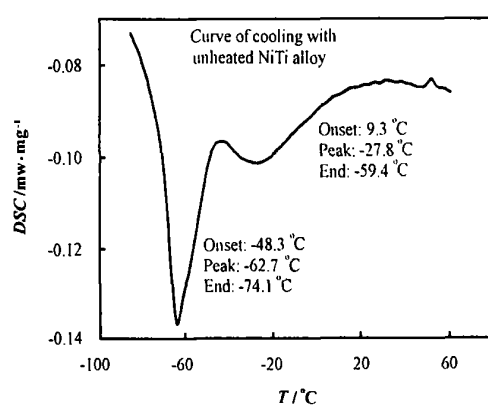


Fig 2 DSC curves of the heat-treated and untreated NiTi alloys in cooling process

图 2 未热处理和热处理过的 NiTi 合金在降温过程中的 DSC 曲线



升温和降温过程中的 DSC 曲线 可以看出, 经过热处理的 NiTi 合金样品在升温和降温过程中各出现 2 次相变, 相应的温度范围基本达到《医疗器械和外科植入物用 NiTi 形状记忆合金加工标准》要求, 其中升温曲线反映 NiTi 合金由马氏体向奥氏体转变的过程, 为吸热过程; 降温曲线反映 NiTi 合金由奥氏体向马氏体转变的过程, 为放热过程 结合图 1 和图 2 所示 DSC 分析结果可知, 经过热处理的 NiTi 合金在温度变化过程中出现 2 次可逆相转变, 即从低温马氏体向中温 R 相的转变和从中温 R 相向高温奥氏体相的转变; 其中在升温过程中 R 相变与马氏体相变温度重合 经热处理的 NiTi 合金在降温过程中出现中温 R

相的转变; 未经热处理的 NiTi 合金在升温过程中仅出现由低温马氏体向高温奥氏体的直接相转变, 在降温过程中不形成中温 R 相 此外, 未经热处理的 NiTi 合金的相变温度均较经热处理 NiTi 合金的低 换言之, 在升温过程中, 未经热处理的 NiTi 合金先于热处理后的 NiTi 合金发生并完成由马氏体向奥氏体的完全相转变

2.2 NiTi 合金的摩擦磨损性能

图 3 示出了 NiTi 合金在干摩擦下与 GCr15 钢配副时的磨损率-载荷曲线 可以看出: 经热处理的 NiTi 合金在不同载荷下的磨损率比相应未经热处理合金的大; 2 种合金的磨损率均随载荷增加而增大;

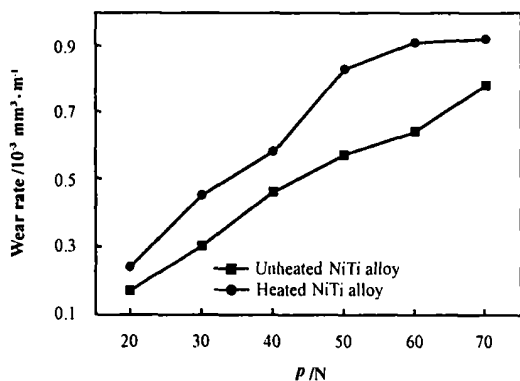


Fig 3 Wear rates of heated and unheated NiTi alloys vs load

图3 热处理和未热处理的NiTi合金的磨损率-载荷曲线

当载荷超过 50 N 时, 未热处理的 NiTi 合金的磨损率随载荷的继续增加而明显增大; 而经热处理的 NiTi 合金的磨损率随载荷的继续增加基本保持平稳。其原因可能在于, 在较高载荷下产生的摩擦热较多, 有利于 NiTi 合金由马氏体相转变为奥氏体相, 且奥氏体参与应力诱发相变, 因而合金的抗磨性能提高。这与文献[8, 9]报道的奥氏体 NiTi 合金的抗磨性能优于马氏体 NiTi 合金相一致。与此同时, 未经热处理的 NiTi 合金样品的耐磨性能优于经热处理的 NiTi 合金样品。由相应的 DSC 分析结果可知, 与经热处理的 NiTi 合金相比, 未经热处理的 NiTi 合金诱发奥氏体相变的温度较低, 并且其在摩擦升温过程中直接发生马氏体向奥氏体的相转变; 而经过热处理的 NiTi 合金则经历马氏体向中温 R 相的转变, 随后发生向奥氏体相的转变。因此, 在相同的摩擦磨损试验条件下, 未经热处理的 NiTi 合金优先于经热处理的 NiTi 合金吸热, 并发生由马氏体向奥氏体的完全相转变, 从而表现出更优异的抗磨性能。

医学应用要求记忆合金在受外力作用发生形变后, 能在人体正常体温范围内诱发形状记忆而恢复形变。由相应的 DSC 分析结果可知, 经过热处理后的 NiTi 形状记忆合金由马氏体向奥氏体转变的相变温度接近于人体体温。因此, 我们选用经过热处理后的 NiTi 形状记忆合金作为研究对象, 进一步考察其摩擦磨损性能。图 4 对比示出了 GCr15/NiTi 合金摩擦副在干摩擦和不同润滑剂润滑下的摩擦磨损性能测定结果。可以看出, 当载荷低于 50 N 时, 双酯、去离子水及人工关节润滑液对 GCr15/NiTi 合金摩擦副具有较好的减摩抗磨作用[见图 4(a)]; 当载荷较高(> 60 N) 时, 去离子水、人工关节润滑液及液体石蜡等

润滑剂对 GCr15/NiTi 合金摩擦副反而表现出促磨作用。其原因可能在于, 液体润滑剂在较低载荷下一方面起到润滑作用, 另一方面可起冷却作用, 使 NiTi 合金磨损表面温度降低, 从而有利于应力诱发马氏体相变的发生, 使合金处于超弹性的奥氏体状态, 进而提高 NiTi 合金的抗磨能力。但在较高载荷和较强应力作用下, 合金磨损表面温度较高, 超过了 NiTi 合金形状记忆超弹性的温度范围, 导致其抗磨性能下降。

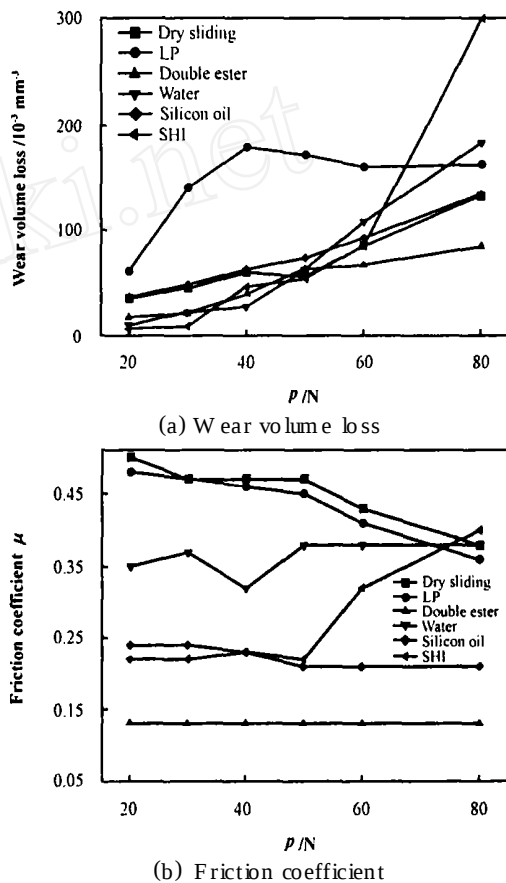


Fig 4 Wear volume loss and friction coefficient of the GCr15/NiTi alloy lubricated by various lubricants (10 Hz, 20 min)

图4 不同润滑剂润滑下 GCr15/NiTi 合金摩擦副的摩擦磨损性能(频率 10 Hz, 20 min)

与此同时, 双酯对 GCr15/NiTi 合金摩擦副的减摩效果最好, 硅油具有一定的减摩作用, 但抗磨效果不佳[见图 4(b)]。

表 1 列出了摩擦磨损试验前后 NiTi 合金试块的硬度。可以看出, 与摩擦前的合金表面相比, 磨损表面硬度较高。这是由于摩擦过程中合金表面发生相变导致硬度提高所致。

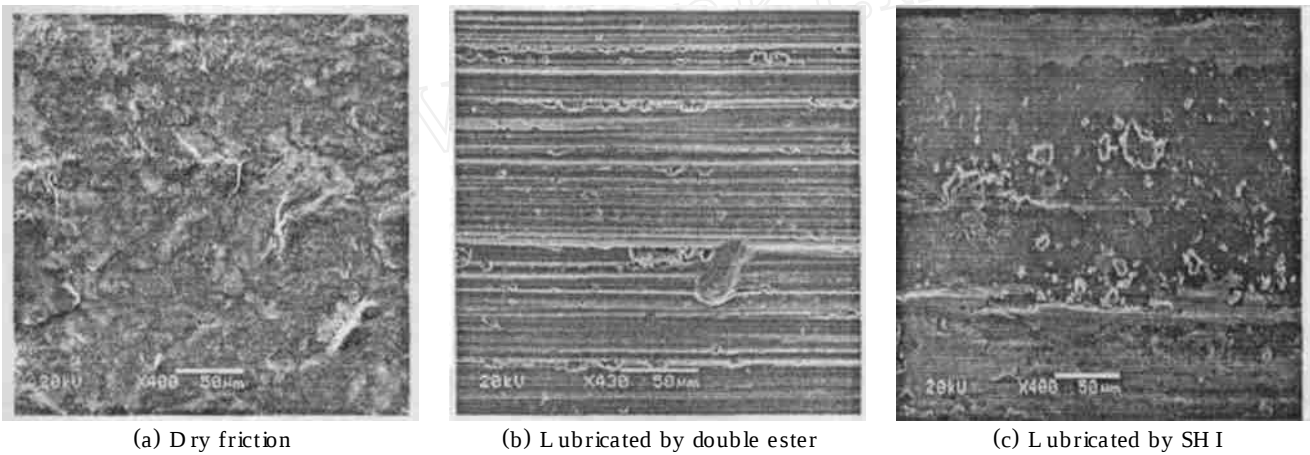
2.3 磨损表面分析

图 5 示出了 NiTi 合金在干摩擦和润滑条件下的

表 1 摩擦磨损试验前后 NiTi 合金表面硬度对比
Table 1 Hardness changes of the NiTi alloy surface after sliding under the lubrication of various lubricants

Surface	Hardness HV
NiTi alloy	327.3
Worn surface under dry sliding	394.1
Worn surface lubricated with LP	556.8
Worn surface lubricated with double ester	478.5
Worn surface lubricated with water	470.0
Worn surface lubricated with silicon oil	712.1
Worn surface lubricated with SHI	791.8

磨斑表面形貌 SEM 照片 (40 N、30 m in)。可以看出: 干摩擦下 NiTi 合金磨损表面不平整, 呈现明显的粘



(a) Dry friction (b) Lubricated by double ester (c) Lubricated by SHI

Fig 5 SEM morphologies of the worn surfaces of NiTi alloys under dry sliding (a) and lubrication of double ester (b) and SHI (c)

图 5 干摩擦以及双酯和人工关节液 SHI 润滑下 NiTi 合金磨损表面形貌 SEM 照片

能

b 热处理使得 NiTi 合金的抗磨性能变差, 但经热处理的 NiTi 合金的形状记忆相变温度与人体体温接近, 这使得其在生物和医学领域具有广阔的应用前景

c 人工关节润滑液对钢产生腐蚀作用; 硅油对 GCr15/NiTi 合金摩擦副具有一定的减摩作用, 但抗磨效果不佳; 双酯对 GCr15/NiTi 合金摩擦副的减摩效果最佳, 可望用作 NiTi 合金润滑剂

参考文献:

[1] Xue Q J, Yang J, La P Q, et al Progress in research on tribology of intermetallic materials[J]. Materials Review, 2001, 15 (7): 12-14
[2] Li D Y. A new type of wear-resistant material: Pseudo elastic Ti-Ni alloy[J]. Wear, 1998, 221: 116-123
[3] 周银生 陶瓷人工关节的跑合和摩擦性能研究[J]. 摩擦学学

报, 1998, 18 (2): 103-107.
Zhou Y S Investigation on the running-in and friction properties of ceramic-ceramic prostheses [J]. Tribology, 1998, 18 (2): 103-107.
[4] 张建华, 陶德华, 付尚发, 等 新型人工关节仿生润滑系统设计及滑液摩擦学特性研究[J]. 摩擦学学报, 2003, 23 (6): 500-503
Zhang J H, Tao D H, Fu S F, et al Design of bionic lubrication system of artificial joints and study on the tribological performance of a synthetic synovial fluid[J]. Tribology, 2003, 23 (6): 500-503
[5] 金群华, 马忠泰 磨屑在人工关节无菌松动中作用的实验研究[J]. 中华骨科杂志, 1998, 18 (10): 606-609
Jin Q H, Ma Z T. Experimental studies of the role of wear debris in the aseptic loosening prostheses[J]. Chin J Orthop, 1998, 18 (10): 606-609
[6] 朱春华, 梁建明, 余秀萍 形状记忆合金材料的发展及应用[J]. 河北建筑工程学院学报, 2003, 21 (2): 13-14
Zhu C H, Liang J M, Yu X P. Development and application of

3 结论

a 摩擦热促使 NiTi 合金表面发生由马氏体向奥氏体的相转变, 从而提高合金的表面硬度和抗磨性

- shape memory alloy material[J]. Journal of Hebei Institute of Architectural Engineering, 2003, 21 (2): 13-14
- [7] 刘士新, 沈继雷. NiTi 形状记忆合金在医学中的应用前景[J]. 中国医疗器械杂志, 1991, 15 (4): 216-219
- Liu S X, Shen J L. Prospective application of TiNi shape memory alloy in medicine [J]. Chinese Journal of Medical Instrumentation, 1991, 15 (4): 216-219
- [8] 柳伟, 郑玉贵, 刘常升, 等. NiTi 合金的磨损行为及应用研究进展[J]. 摩擦学学报, 2002, 22 (2): 156-158
- Liu W, Zheng Y G, Liu C S, *et al*. Research progress on wear behavior and application of NiTi alloy[J]. Tribology, 2002, 22 (2): 156-158
- [9] Jin J L, Wang H L. Research on wear resistance of NiTi alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1988, 24 (1): A66-A69

Friction and Wear Behavior of NiTi Shape Memory Alloy Used for Orthopaedics Fixation

LU Qim-ing^{1,2}, WANG Hai-zhong¹, CHEN Xiao-bai¹, XU E Qun-ji¹
 (1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
 Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;
 2. People's Hospital of Gansu Province, Lanzhou 730000, China)

Abstract: An Optimol SRV oscillating friction and wear tester was performed to evaluate the friction and wear behavior of the commonly used fixation material in orthopaedics operation——NiTi shape memory alloy (SMA) paired with GCr15 steel under dry sliding and lubrication by double ester, silicon oil, liquid paraffin, distilled water, and an artificial joint trophic liquid. The morphologies of the worn surfaces of the NiTi alloy lubricated with different lubricant systems were observed using a scanning electron microscope, while the elemental compositions of the heat-treated and untreated NiTi alloy were determined using an energy dispersive X-ray analyzer. Moreover, the hardness of the original and worn surfaces of the heat-treated NiTi alloy was measured as well, and the phase transformation temperature of the NiTi alloy was determined using a differential scanning calorimeter. As the results, the shape memory phase transformation temperature of the heat-treated SMA was close to the human body temperature, which is important to the application of the SMA in biological medicine. However, the wear resistance of the SMA was decreased to some extent after the heat-treatment. Moreover, the friction-induced heat was beneficial to speeding the phase transformation from martensite to austenite of the NiTi alloy, which contributed to increasing the hardness and wear resistance of the SMA. In addition, liquid lubrication condition for GCr15/NiTi alloy contacts, the double ester as the lubricant was superior to the silicon oil, liquid paraffin, distilled water, and the artificial trophic liquid, in terms of the ability to reduce the friction and wear of the NiTi alloy sliding against GCr15 steel. In other words, the tested double ester could find promising application as the lubricant for the NiTi memory alloy, but the artificial trophic liquid was not suitable for the lubrication of the steel/NiTi alloy pair owing to its corrosiveness to the steel.

Key words: NiTi shape memory alloy; artificial joints trophic liquids; oil lubrication; friction and wear behavior

Author: XU E Qun-ji, male, born in 1942, Research Professor, member of Chinese Academy of Engineering, email: qjxue@ns.lzb.ac.cn