

氟离子含量对 Ti2448 纳米晶在模拟唾液中腐蚀行为的影响

李季, 李述军, 白芸, 郝玉琳, 杨锐

(中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘要: 研究了经冷轧纳米化处理的医用 Ti-24Nb-4Zr-8Sn 纳米晶合金(简称 NS-Ti2448 合金)在 37 °C 的模拟人体唾液(ASS)中的腐蚀行为, 探索 F⁻ 离子含量对该合金在模拟人体环境中电化学行为的影响。实验采用动电位极化曲线、电化学阻抗谱(EIS)、Mott-Schottky 曲线等测试方法, 对不同 F⁻ 离子含量条件下 NS-Ti2448 合金的电化学性能展开研究。结果表明: 在 37 °C 的 ASS 溶液中, 当 F⁻ 离子含量较低(<0.1%)时, NS-Ti2448 合金表现出很好的耐蚀性; 而当 F⁻ 离子含量达到 1%时, 合金钝化膜的保护性迅速丧失, 表现为 I_{corr} 增大, 阻抗大幅度下降, 合金在整个电位区间内为活性溶解, 钝化膜内缺陷密度增大等特征。

关键词: Ti2448 合金; 电化学; 模拟唾液; 氟离子

中图分类号: TG146.2^{†3}

文献标志码: A

Electrochemical behavior of nanostructured Ti2448 alloy in artificial saliva at 37 °C with fluoride

LI Ji, LI Shu-jun, BAI Yun, HAO Yu-lin, YANG Rui

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The electrochemical behavior of the nanostructured Ti-24Nb-4Zr-8Sn (NS-Ti2448) alloy, for application as biomedical implant materials, was investigated in artificial saliva with various fluoride concentrations at 37 °C. The aim of the present study was to evaluate the effect of F⁻ on the corrosion performance of NS-Ti2448 alloy in the simulated body fluid, utilizing electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Mott-Schottky test, as well as potentialdynamic polarization measurement. Very low current density (J_{corr}) was obtained for the alloy when the fluoride was less than 0.1%, indicating a typical passive behavior and significantly low corrosion rate. With the fluoride concentration rising up to 1%, the electrochemical behavior changes to anodic dissolution, and the corrosion resistance dropped to a rather low level. EIS and Mott-Schottky results exhibited the same tendency, indicating a less stable and more defective film being formed with the fluoride concentration increasing.

Key words: Ti2448 alloy; electrochemistry; artificial saliva; F⁻

近几十年来, 钛及钛合金由于具有优异的力学性能、耐蚀性能和生物相容性而在整形外科、关节修复、心脏瓣膜、口腔植入等领域得到广泛应用^[1-2]。其中, 口腔环境是一个相对复杂的体系。在正常条件下, 口腔的 pH 值大约为 5.3^[3], 呈弱酸性, 里面存在着 Cl⁻、S²⁻、Ca²⁺、PO₄³⁻等多种离子。对于植入口腔内的钛材

来说, 难免会与之发生作用。另外, 处于卤族首位的 F⁻ 离子是口腔环境中普遍存在的一种离子, 由于其具有预防龋齿等医用功效, 而在牙膏、漱口水等日常用品中广泛添加。然而, F⁻ 离子对于钝态合金具有极强的威胁力, 钛及钛合金也不例外^[4]。

Ti-24Nb-4Zr-8Sn 合金(简称 Ti2448 合金)是一种新

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51071152, 51271180, 51271182); 国家高技术研究发展计划资助项目(2012CB619103, 2012CB933901, 2012CB933902)

收稿日期: 2013-07-28; **修订日期:** 2013-10-10

通信作者: 郝玉琳, 研究员, 博士; 电话: 024-83978841; E-mail: ylhao@imr.ac.cn

近开发的多功能 β -型钛合金,具有高强度、低模量、超弹性以及不含Al、V等有毒元素等诸多优点,在生物医用领域具有较为广阔的应用前景^[5-6]。Ti2448合金可以通过冷轧实现纳米化,使该合金晶粒尺寸小于50 nm^[7]。作为一种在体液环境中耐蚀性良好的生物医用金属材料^[8-9],F⁻离子浓度的变化会对该合金在模拟唾液中的耐蚀性能产生怎样的变化是大家所关心的问题。

本文作者选用经冷轧纳米化处理的Ti2448纳米晶合金(NS-Ti2448)作为实验对象,研究在(37±1)℃的模拟唾液中,F⁻离子浓度的变化对于合金耐蚀性能的影响。

1 实验

1.1 实验材料

实验选用纯度为99.6%的海绵Ti、99.25%的Nb屑、99.4%的海绵Zr和TiSn中间合金为原料,经真空自耗电弧炉熔炼3次后制得Ti2448合金铸锭。用上述铸锭在850℃锻造成截面积为55 mm(宽)×15 mm(厚)的板坯,表面打磨后经多道次冷轧变形,在无中间退火条件下轧制成一定厚度的纳米块体板材,即为Ti2448纳米晶。合金的化学成分(质量分数,%)为:Nb 24.0、Zr 3.99、Sn 8.15、O 0.2、Ti余量。用线切割将合金材料加工成工作面积为10 mm×10 mm的块状样品,在非工作表面上连接铜导线后,用环氧树脂塑封。样品经600~2000#水磨砂纸逐级打磨,用丙酮、酒精和去离子水清洗表面,并放入培养皿中备用。

1.2 实验介质及条件

实验介质选用的是(37±1)℃的模拟唾液(Artificial Saliva Solution, ASS),其配置方法为:NaCl 0.4 g/L、KCl 0.4 g/L、NaH₂PO₄·2H₂O 0.69 g/L、CaCl₂·2H₂O 0.906 g/L、Na₂S·9H₂O 0.005 g/L、尿素 1.0 g/L依次溶于去离子水中,并用浓度为2%的醋酸溶液调节pH值到5.3。通过向ASS溶液中添加NaF,使溶液中F⁻离子的浓度分别达到0.01%、0.1%、1%,测定Ti2448纳米晶在其中的电化学行为,并将这些数据与不添加NaF的空白组的实验数据对照。本实验中所用试剂均采用分析纯,溶液均用去离子水配置。使用恒温水浴锅使温度维持在(37±1)℃。

1.3 实验方法

电化学测试用PARSTAT2273电化学工作站完成,

采用三电极体系,工作电极为Ti2448纳米晶试样,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片。每次实验前,先将工作电极静置于溶液中1 h,待开路电位稳定后开始电化学测试,分别进行电化学阻抗谱(EIS),Mott-Schottky曲线,动电位极化等电化学实验。电化学阻抗谱(EIS)的扫描频率从100 kHz到10 mHz,测试在开路电位下进行,所施加的电压为10 mV的正弦波信号。Mott-Schottky曲线测试频率为1 kHz,步长为50 mV,电位测试范围为-1.0~2.0 V。动电位极化曲线(PDS)从-1.0 V正向扫描到3.0 V,扫描速度为0.667 mV/s。所有的电化学实验数据均有良好的重现性。

2 结果与讨论

2.1 动电位极化曲线

图1所示为Ti2448纳米晶在不同F⁻离子浓度的(37±1)℃的ASS溶液中的动电位极化曲线。从图1中可以看出,溶液中F⁻离子浓度的变化对于阴极极化行为影响较小,但对于合金在阳极极化条件下的电化学行为有着较为明显的影响。

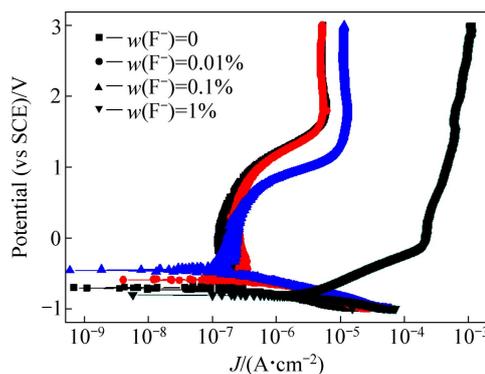


图1 NS-Ti2448在(37±1)℃含F⁻的ASS中的动电位极化曲线

Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves for NS-Ti2448 in ASS with F⁻ at (37±1)℃

对动电位极化曲线进行Tafel拟合,并将所得结果列于表1中。当F⁻离子浓度为0.01%时,合金仅表现出自腐蚀电位(ϕ_{corr})的小幅正移以及腐蚀电流密度(J_{corr})略有增加,并且在1.6 V左右出现了一个较小的活化峰。此时,由于溶液中F⁻离子含量极其有限,其对于合金的侵蚀性作用并不明显。当F⁻离子含量增加到0.1%时,尽管试样仍表现出活化-钝化行为,但其 ϕ_{corr} 、 J_{corr} 的变化幅度已经较0.01%时显著提高, ϕ_{pit} 明显负移,而对应的 J_{pp} 翻了一番,表明合金的钝化区

间明显缩小,且腐蚀速率显著增大^[10]。继续增大 F⁻ 离子含量,当溶液中的 F⁻ 离子含量达到 1%时, φ_{corr} 明显下降, Ti2448 纳米晶将不再出现钝态区,在监测区间范围内,一直表现出活性溶解行为。此时的 J_{corr} 值达到低浓度的十倍以上,表明合金的腐蚀速率明显增大,耐蚀性能大幅度下降。

表 1 NS-Ti2448 在 (37±1) °C ASS 中的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters of NS-Ti2448 in ASS at (37±1) °C

ASS solution	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{pp}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\varphi_{\text{pit}}/\text{V}$
w(F ⁻)=0	0.112	-0.716	5.51	1.66
w(F ⁻)=0.01%	0.179	-0.592	5.05	1.63
w(F ⁻)=0.1%	0.252	-0.449	9.90	1.33
w(F ⁻)=1%	3.765	-0.807	-	-

2.2 电化学阻抗谱测试

电化学阻抗谱(EIS)是检测材料表面钝化膜耐蚀性能的有效手段。图 2 所示为 Ti2448 纳米晶在不同 F⁻ 离子浓度条件下所测得的电化学阻抗谱曲线。

从图 2(a)可以看出,当溶液中 F⁻ 离子浓度 ≤ 0.01% 时,曲线表现为具有一个时间常数的容抗弧,且容抗弧半径随着 F⁻ 离子的浓度的增大而减小。当 F⁻ 离子浓度达到 0.1% 时,曲线变为一个压扁的弧形,其对应的直径与钝化膜电荷迁移电阻相关。进一步增加离子浓度达到 1% 时,容抗弧在直径显著减小的同时,还出现了另一个容抗弧,原因可能与较高浓度的 F⁻ 离子加入导致的弥散效应有关。

从图 2(b)所法的阻抗随着频率变化图上可以看出,低频极化阻抗随着 F⁻ 离子浓度的增大而减小,这表明了表面部分钛氧化物和铌氧化物的溶解过程加强,表面钝化膜的稳定性降低。从图 2(c)可以看到,随着 F⁻ 离子添加剂量的增大,最大相角及其对应的频率区间逐渐减小。当 F⁻ 离子浓度达到 1% 时,曲线在 1~10 Hz 处出现一个相位角,它所对应的是 Ti2448 纳米晶表面氧化物膜和双电层的充放电与电荷转移过程,说明此时电极表面发生了基体的阳极溶解。

2.3 Mott-Schottky 测试

Ti2448 纳米晶氧化膜的主要成分为 TiO_x。这种氧化物介电常数较高,是一种典型的半导体材料。在本研究中,通过 Mott-Schottky 测试来获得 Ti2448 纳米晶钝化膜的半导体性能和载流子密度信息,以此作为判断 F⁻ 离子浓度对合金电化学性能影响的重要依据。

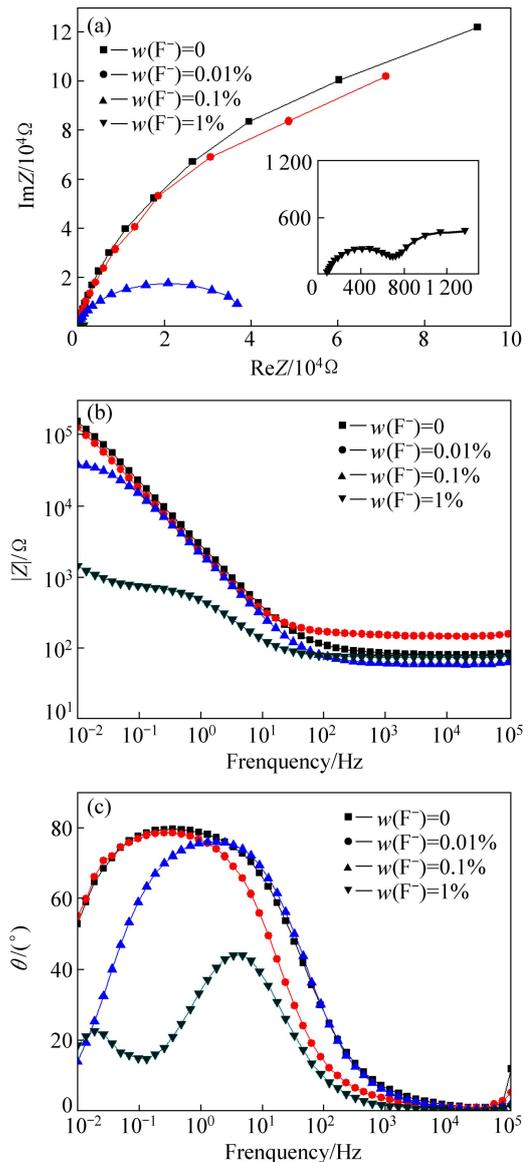


图 2 NS-Ti2448 在含 F⁻ 的 ASS 中的 EIS 谱图

Fig. 2 EIS plots of NS-Ti2448 in ASS at (37±1) °C with F⁻: (a) Nyquist plots; (b) Bode |Z| plots; (c) Bode phase plots

图 3 所示为 1 kHz 的频率条件下 Ti2448 纳米晶在不同 F⁻ 离子浓度的条件下所测得的 Mott-Schottky 曲线。

从图 3 中可以看出,合金在不同 F⁻ 离子浓度条件下测试所得的曲线在整个监测电位区间内的斜率均为正。这表明 Ti2448 纳米晶表面钝化膜的半导体类型为 n-type,其中主要的缺陷类型为钛离子间隙和氧离子空位。对于 n-type 型半导体,其载流子密度与电容关系如下式所示:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_d} \left(E - E_{\text{fb}} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1)$$

$$N_d = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e m} \quad (2)$$

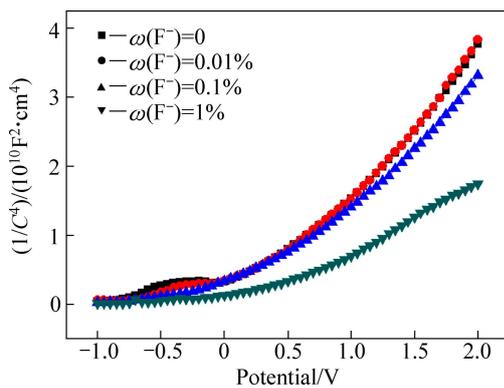


图 3 NS-Ti2448 在含 F^- ASS 中的 Mott-Schottky 曲线

Fig. 3 Mott-Schottky curves for NS-Ti2448 alloy in ASS with F^- at $(37\pm 1)^\circ C$

其中: C 代表空间电荷层电容, ε 为钝化膜的介电常数, ε_0 为真空介电常数($8.85\times 10^{-14} F/cm$), e 为电子电荷($1.6\times 10^{-19} C$), N_d 为施主载流子浓度, k 为 Boltzmann 常数($1.38066\times 10^{-23} J/K$), T 为热力学温度, E_b 为平带电位。根据 $1/C_{sc}^2-E$ 曲线中直线度的斜率, 可计算施主密度 N_D , 且斜率越大, N_D 越小。对钝态区 0~1 V 的 Mott-Schottky 曲线作线性拟合, 将拟合所得的斜率 m 及其对应的载流子密度 N_D 列于表 2 中。

随着 F^- 离子浓度的增加, m 持续减小, 施主密度 N_D 不断增加, 尤其当 F^- 离子浓度高达 1% 时, Ti2448 纳米晶的载流子密度达到原来的 2 倍以上。由于载流子的实质为存在于材料表面膜内的点缺陷, 因此, F^- 离子浓度的增加可能会导致钝化膜内缺陷密度的增加, 从而导致材料的耐蚀性能下降。

表 2 NS-Ti2448 在 $(37\pm 1)^\circ C$ ASS 中的载流子密度

Table 2 Donor density of NS-Ti2448 in ASS with F^- at $(37\pm 1)^\circ C$

ASS solution	Slope/ 10^{10}	$N_D/10^{18} cm^{-3}$
$w(F^-)=0$	1.226 0	1.440
$w(F^-)=0.01\%$	1.218 0	1.450
$w(F^-)=0.1\%$	1.075 0	1.642
$w(F^-)=1\%$	0.567 2	3.113

3 结论

1) 在 $(37\pm 1)^\circ C$ 的模拟唾液中, 随着 F^- 离子浓度增加, Ti2448 纳米晶的 J_{corr} 不断增加, 合金由活化-钝化态逐渐向活性溶解转变, 不再出现钝态, 表面钝化膜的保护作用丧失。

2) 随着 F^- 离子浓度的增加, Ti2448 纳米晶阻抗

持续下降, 相位角降低; 同时, 钝化膜的载流子密度持续增大, 膜内缺陷密度显著增加。

3) 在 $(37\pm 1)^\circ C$ 的模拟唾液中, 由于体系呈弱酸性, F^- 离子对 Ti2448 纳米晶的侵蚀作用显著, 当 F^- 离子达到 1% 时, 合金的耐蚀性降低。

REFERENCES

- [1] GEURTSSEN W. Biocompatibility of dental casting alloys[J]. Critical Reviews in Oral Biology & Medicine, 2002, 13(1): 71-84.
- [2] 李 军, 李佐臣, 陈杜娟. 新型外科植入用钛合金 TZNT 的生物相容性[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(4): 756-764.
LI Jun, LI Zuo-chen, CHEN Du-juan. Biocompatibility of new titanium alloy TZNT for surgical limplant application[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(4): 756-764.
- [3] HUANG H H. Effects of fluoride concentration and elastic tensile strain on the corrosion resistance of commercially pure titanium[J]. Biomaterials, 2002, 23: 59-63.
- [4] SCHIFF N, GROSGOGEAT B, LISSAC M, DALARD F. Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys[J]. Biomaterials, 2002, 23: 1995-2002.
- [5] HAO Yu-lin, LI Shu-jun, SUN Su-ying, ZHENG Cai-yun, YANG Rui. Elastic deformation behaviour of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn for biomedical applications[J]. Acta Biomaterialia, 2007, 3: 277-286.
- [6] 张振波, 李述军, 郝玉琳, 杨 锐, 郭正晓. 中温旋锻变形 Ti2448 合金的显微组织及力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): s123-s126.
ZHANG Zhen-bo, LI Shu-jun, HAO Yu-lin, YANG Rui, GUO Zheng-xiao. Microstructure and mechanical properties of warm-swaged Ti2448 alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s123-s126.
- [7] LI Shu-jun, JIA Ming-tu, PRIMA F, HAO Yu-lin, YANG Rui. Improvements in nonlinear elasticity and strength by grain refinement in a titanium alloy with high oxygen content[J]. Scripta Materialia, 2011, 64: 1015-1018.
- [8] BAI Yun, LI Shu-jun, PRIMA F, HAO Yu-lin, YANG Rui. Electrochemical corrosion behavior of Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy in a simulated physiological environment[J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 4035-4040.
- [9] 白 芸, 李述军, 郝玉琳, 杨 锐, 郭正晓. 磷酸盐缓冲溶液中 Ti-24Nb-4Zr-8Sn 合金的电化学腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): s1030-s1033.
BAI Yun, LI Shu-jun, HAO Yu-lin, YANG Rui, GUO Zheng-xiao. Electrochemical corrosion behavior of Ti-24Nb-4Zr-8Sn in phosphate buffer saline solutions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s1030-s1033.
- [10] de SOUZA K A, ROBIN A. Electrochemical behavior of titanium-tantalum alloys in sulfuric acid solutions[J]. Materials and Corrosion, 2004, 55(11): 853-860.

(编辑 杨 华)