

稀土 Y_2O_3 添加对医用 β 型钛合金腐蚀行为的影响

宋 秀¹, 王 磊¹, 新家光雄², 仲井正昭², 刘 杨¹, 王 冉¹, 朱苗勇³

- (1. 东北大学 材料与冶金学院 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819;
2. 日本东北大学 金属材料研究所, 仙台 980-8577;
3. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110819)

摘 要: 将稀土 Y_2O_3 添加到 TNTZ 合金, 旨在改善合金力学性能的同时提高合金的抗腐蚀性能。采用 ZAHUER IM6 电化学工作站测定合金在人体模拟液中的电化学阻抗图谱和极化曲线。结果表明: Y_2O_3 能改善合金的耐腐蚀性能, 使合金的腐蚀电流减小、腐蚀电位正向移动、阻抗值增加; 随 Y_2O_3 质量分数的增加, 合金的耐腐蚀性能先提高而后又降低。 Y_2O_3 对 TNTZ 合金耐蚀性能的影响受 Y_2O_3 的尺寸和分布控制, 具有双重作用: 作为阴极耐蚀相, 弥散分布的 Y_2O_3 可以起到保护基体的作用; 而当 Y_2O_3 尺寸增大或发生聚集、合金中阴极相的面积足够大时, Y_2O_3 和基体间形成局部的电偶腐蚀, 反而加速了基体的腐蚀。当 Y 质量分数为 0.10% 时, TNTZ 合金耐腐蚀性能的改善最明显。

关键词: Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金; 腐蚀行为; Y_2O_3 ; 极化曲线; 人体模拟液

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Effect of rare earth Y_2O_3 additions on corrosion behaviors of biomedical β -type titanium alloy

SONG Xiu¹, WANG Lei¹, NIIMI Mitsuo², NAKAI Masaaki², LIU Yang¹, WANG Ran¹, ZHU Miao-yong³

- (1. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
2. Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan;
3. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The rare earth Y_2O_3 was added to TNTZ titanium alloy to improve the corrosion resistance and enhance the mechanical properties of this alloy. ZAHUER IM6 electrochemical station was used to measure electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves of the testing alloys in simulated body fluid (SBF). The results show that corrosion resistance of TNTZ alloy is improved by adding Y_2O_3 . The corrosion current decreases, and the corrosion potential moves to the positive direction. In addition, the impedance value also decreases. This improvement can be controlled by the diameter and distribution of Y_2O_3 particles in the alloy, and it ascribes to the following two aspects. On one hand, dispersive Y_2O_3 particles with small size can protect the matrix from being corroded as cathode corrosion phase; on the other hand, if Y_2O_3 particles grow up or accumulate, the cathode area becomes larger, thus the galvanic corrosion may occur in the local area between the Y_2O_3 particles and the matrix, resulting in the increased corrosion rate. The corrosion resistance of TNTZ alloy with 0.10% Y shows the best value among the alloys with different Y_2O_3 additions.

Key words: Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy; corrosion behavior; Y_2O_3 ; polarization curve; SBF

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51301037); 中央高校基本科研业务费资助(N120310001); 国家博士后科学基金面上项目(2012M510820); 辽宁省博士启动基金项目(20131036)

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

通信作者: 王 磊, 教授, 博士; 电话: 024-83681685; E-mail: wanglei@mail.neu.edu.cn

医用金属材料由于具有较高的屈服强度、断裂极限和疲劳极限等力学性能以及优异的抗摩擦磨损性能等,成为目前医学临床应用最广泛的承力植入材料^[1-2]。然而,自金属被用作人体修复材料以来,腐蚀问题长期困扰着合金的安全服役^[3]。新型 β 型钛合金由于其表面可自发形成钝化膜,从而表现出较高的稳定性及耐腐蚀性,并以其优良的生物相容性,成为目前医学领域整形外科植入部件牙科种植体、人工关节等人体硬组织替代和修复用最具发展前景的医用材料^[4-5]。

然而,已有研究发现在 β 型钛合金植入体周围的组织中仍有金属离子的沉积现象^[6]。钛合金表面稳定而致密的钝化层在人体腐蚀介质中处于溶解和修复(再钝化)的动态平衡状态,但由于这层钝化层很薄,长期存在于人体中若受到环境因素影响(例如在应力、摩擦等作用导致氧化膜部分剥落,在腐蚀介质环境中造成平衡破坏等),合金发生腐蚀,对人体产生致敏、致畸、致癌等生理危害。研究表明:通过表面改性(离子注入、激光表面处理、等离子渗氮等表面处理技术),使钛合金表面生成一层致密的改性层,可提高生物钛合金的耐蚀性,延长使用寿命^[7-9]。然而,部分表面改性层韧性不足或与基体结合强度差^[10],不仅会引起界面处微裂纹的萌生使力学性能下降,而且裂纹萌生处更易形成点蚀,反而使耐腐蚀性能降低。因此,提高医用 β 型钛合金在人体腐蚀环境下的耐蚀性能仍是目前亟待解决的关键问题之一。

调整合金的化学组成是提高合金耐蚀性能的最基本方法。作为过渡族元素的稀土由于其特殊的性质,近年来越来越受到研究者的重视。微量稀土氧化物对人体无毒且具有抑制癌细胞等特殊生物作用,显示出良好的生物相容性。合金中添加微量的稀土即可使合金的力学性能大幅提高^[11]。更有研究表明:稀土添加到合金中能够起到改善腐蚀性能的作用^[12]。然而迄今为止,稀土改善医用 β 型钛合金耐蚀性能的研究鲜有报道,模拟人体腐蚀介质下稀土对医用 β 型钛合金腐蚀行为的作用机理尚未澄清。因而,本文作者以新型 β 型 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr(TNTZ)合金为研究对象,在合金中添加不同含量的 Y_2O_3 ,通过研究合金在模拟人体液中的腐蚀电化学行为,揭示 Y_2O_3 对医用 β 型钛合金耐腐蚀行为的微观作用机理,以期新型医用 β 型钛合金的开发提供理论依据与技术支持。

1 实验

在 TNTZ 合金中添加不同含量的稀土 Y_2O_3 ,采用真空悬浮铸造法熔炼而成,铸锭在 1 273 K 温度下锻造为直径 $d=20$ mm 的棒材。TNTZ 合金的化学成分(质量分数,%)为 C: 0.006; N: 0.009; O: 0.071; Zr: 4.72; Nb: 30.0; Ta: 13.5; Ti: 余量。合金中 Y 的质量分数分别为 0.05%、0.10% 和 0.20%。将上述合金分别简记为 TNTZ、0.05Y、0.10Y 和 0.20Y。

合金经固溶处理(790 $^{\circ}C$, 1 h, 水冷)后,冷轧至 2 mm 厚的板材,每道次压下量为 2 mm,总压下量约为 87%。采用 OLYMPUS GX71 型金相显微镜(OM)、JEOL 7001F 型扫描电子显微镜(SEM)观察合金的组织形貌;采用法国 ZAHUER 公司生产的 IM6 电化学工作站测定合金在人体模拟液中的电化学阻抗图谱和动电位极化曲线,试验采用三电极法,所用的参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极。所用模拟体液组成和添加顺序^[13]为: 1) 去离子水 700 mL; 2) NaCl 8.035 g; 3) $NaHCO_3$ 0.305 g; 4) KCl 0.225 g; 5) $K_2PO_4 \cdot 3H_2O$ 0.231 g; 6) $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.311 g; 7) HCl(体积分数为 38%) 7.4 mL; 8) $CaCl_2$ 0.292 g; 9) Na_2SO_4 0.072 g; 10) Tris(三羟甲基氨基甲烷) 6.118 g; 11) HCl(体积分数为 38%) 1~2 mL。配置模拟体液前,首先向容器中加入 700 mL 去离子水,再将容器置于 37 $^{\circ}C$ 的恒温水浴中。待温度稳定后按顺序 2)~9)依次将药品加入容器,每加入一种药品后将溶液搅拌均匀。而后加入 10)和 11)以调节溶液 pH,直至 pH=7.45。最后向溶液中加入去离子水至 1 L,将溶液放至 20 $^{\circ}C$ 以下待用。

2 研究结果

2.1 动电位极化曲线

不同 Y_2O_3 含量合金的极化曲线如图 1 所示。极化曲线上电流密度最低的点对应的电位值为腐蚀电位,用 φ_{corr} 表示。腐蚀电流是利用 Tafel 数据外推法在极化曲线的阳极极化区、阴极极化区近似直线部分分别作切线,两切线交点对应的电流密度即为腐蚀电流密度,用 J_{corr} 表示。图 1(b)则显示了利用极化曲线得到的 φ_{corr} 和 J_{corr} 随合金中 Y_2O_3 添加量的变化规律。由图 1 可见:合金中添加 Y_2O_3 后, φ_{corr} 均向正向移动,约移动了 0.2 V,但随着 Y_2O_3 含量的增加, φ_{corr} 基本维

持不变。表明不同含量的 Y_2O_3 添加均能抑制腐蚀反应的阳极过程,合金由钝化状态到活化状态的阻力增加。 J_{corr} 直接说明了合金受腐蚀程度,腐蚀密度越小,合金的腐蚀速率小,耐蚀性能得到了改善。如图 1(b)所示,随着 Y_2O_3 含量的增加, J_{corr} 先减小,当 Y 质量分数为 0.10% 时,具有最小的腐蚀电流密度, $J_{\text{corr}}=1.02 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,但当 Y 质量分数为 0.20% 时, J_{corr} 反而增加,换言之,随着 Y_2O_3 质量分数的增加,合金的耐腐蚀性能先提高而后又降低。

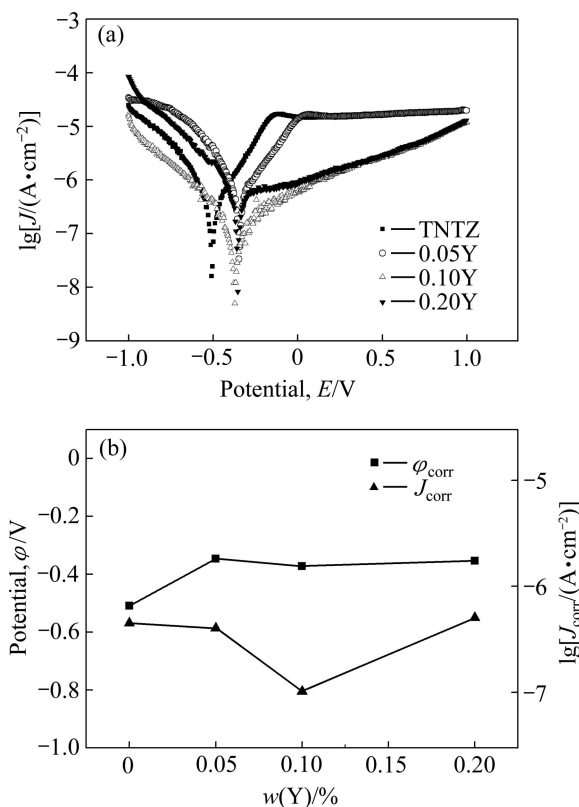


图 1 不同 Y_2O_3 含量 TNTZ 合金的动电位特征

Fig. 1 Potentiodynamic potential characteristics of TNTZ alloys with different Y_2O_3 additions: (a) Polarization curves; (b) ϕ_{corr} and J_{corr} vs Y content

2.2 电化学阻抗谱分析

图 2 所示为不同 Y_2O_3 含量合金在模拟人体溶液中开路电位下电化学阻抗谱的 Bode 图,其中图 2(a)为阻抗图谱,图 2(b)为相角图谱。由图 2 可见:添加 Y_2O_3 后合金的低频阻抗值均比未添加的低频阻抗值高,且随着 Y_2O_3 含量的增加,阻抗值先增加后减小,当 Y 质量分数为 0.10% 时阻抗值达到最大,为 235 k Ω 。相角图谱中(图 2(b))不同 Y_2O_3 含量 TNTZ 合金均呈现典型的单一时间常数,在高频区,相位角接近 0°,说明此时阻抗是由溶液提供的。随频率的降低相位角开

始增大,在中频区增大至 90°,并且在较宽的频率范围内一直保持不变,说明合金表面生成了较厚的致密钝化膜,钝化膜产生了电容效应。随后相位角迅速减小,说明此时阻抗主要由极化阻抗提供。当 Y 质量分数为 0.10% 时,合金在中低频区具有最大的相位角,说明此成分的合金具有最致密、最厚的钝化膜,相当于一个电阻值很大、电容值很小的隔绝层,表明添加 0.10%Y 的 TNTZ 合金在模拟人体液浸泡的过程中,能迅速钝化形成均匀致密的钝化膜,具有很好的腐蚀防护作用。

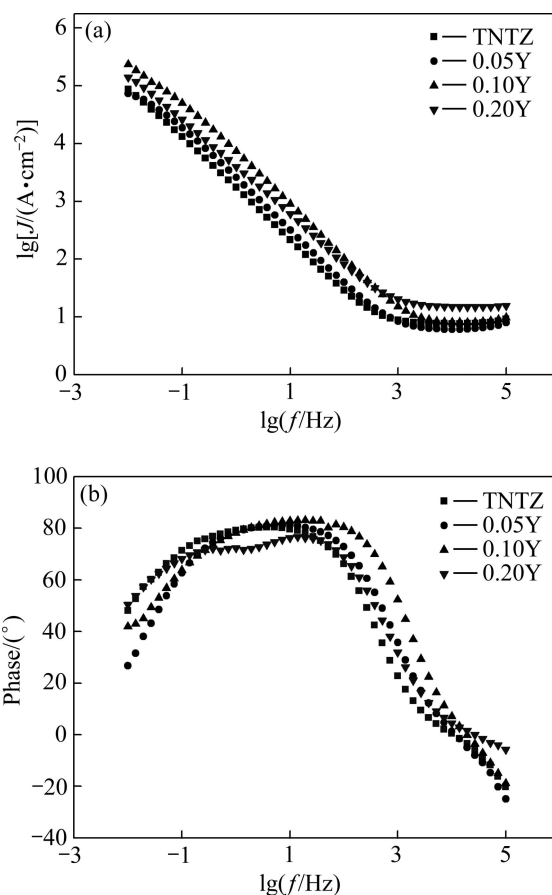


图 2 不同 Y_2O_3 含量 TNTZ 合金的交流阻抗 Bode 图

Fig. 2 Impedance spectra as Bode plots of TNTZ alloys with different Y_2O_3 additions: (a) Impedance plot; (b) Phase angle plot

2.3 电化学腐蚀前后的形貌

图 3 所示为 TNTZ 合金与 0.10Y 合金在模拟人体液中电化学腐蚀前后表面的扫描形貌照片。可见,不同成分合金在电化学条件下腐蚀程度均比较轻微,未有大块的腐蚀坑及剥落现象。与 TNTZ 合金相比,0.10Y 合金经极化曲线测试后其表面腐蚀孔明显减少,表明 Y_2O_3 添加抑制了 TNTZ 合金孔蚀的产生,降低了合金

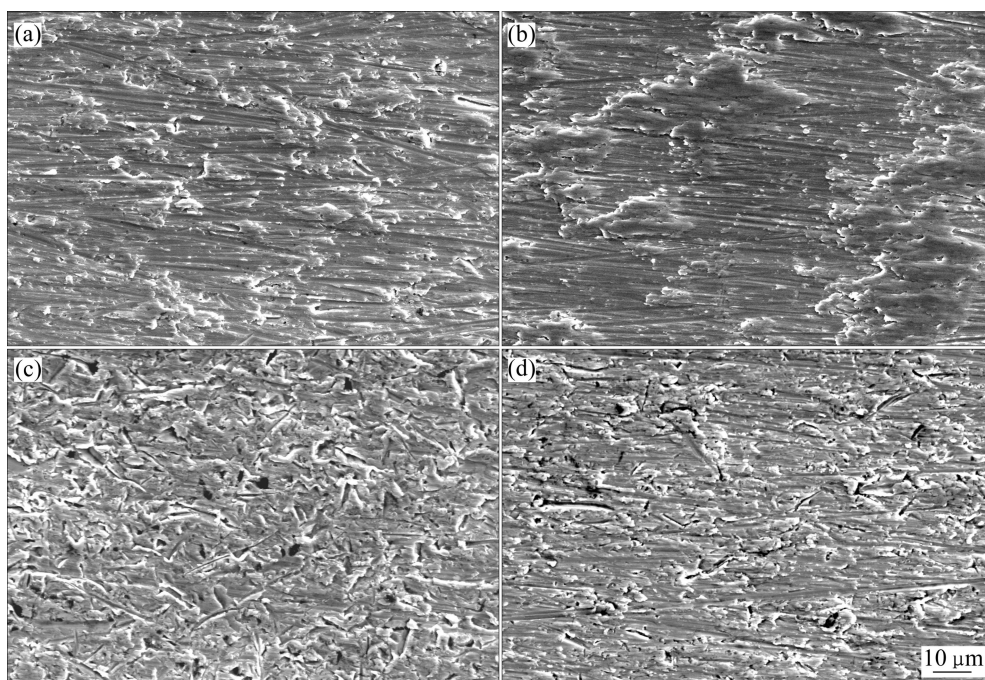


图3 合金的腐蚀前后的形貌

Fig. 3 SEM images of alloys before or after corrosion: (a) TNTZ-before corrosion; (b) TNTZ-after corrosion; (c) 0.10Y-before corrosion; (d) 0.10Y-after corrosion

的受腐蚀程度,改善了 TNTZ 合金在模拟人体液腐蚀条件下的耐蚀性能。

3 讨论

3.1 Y_2O_3 对 TNTZ 合金腐蚀行为的影响

由各成分合金在模拟人体液中的电化学结果可知: Y_2O_3 添加可以显著提高 TNTZ 合金的耐腐蚀性能,增大了阻抗值,降低了合金的腐蚀速率。但是,随着 Y 质量分数的增加,耐腐蚀性能并非线性增加,当 Y 质量分数为 0.10% 时,具有最小的腐蚀电流密度, $J_{\text{corr}} = 1.02 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 阻抗值达到最大,为 235 k Ω 。说明 0.10Y 合金的耐腐蚀性能最优。

Y_2O_3 对合金耐腐蚀性能的改善归因于 Y_2O_3 特殊的性质, Y_2O_3 为高熔点、化学性稳定的阴极耐蚀相,其添加到合金中增加了合金腐蚀位垒,降低了合金的腐蚀倾向性,添加 Y_2O_3 合金的腐蚀电位均比未添加合金的腐蚀电位高(图 1)。不仅如此, Y_2O_3 相对于基体而言更耐蚀,可以起到阻碍基体腐蚀的作用,使合金电阻增加,腐蚀电流密度减小。然而,随着 Y 质量分数的增加,腐蚀电流密度先减小而后又增加,这是由于作为阴极耐蚀相其对合金腐蚀行为的影响具有双重

作用。作为耐蚀相, Y_2O_3 粒子可以起到保护基体的作用。当 Y_2O_3 粒子弥散分布于基体中时,基体被腐蚀而 Y_2O_3 耐蚀从而起到阻碍腐蚀的作用;然而 Y_2O_3 亦为阴极相,若合金中阴极相的面积足够大,容易和基体间形成局部的电偶腐蚀,反而加速基体的腐蚀。图 4 所示为不同 Y_2O_3 添加量合金中 Y_2O_3 颗粒 SEM 形貌,当 Y 质量分数较小(0.05%、0.10%)时, Y_2O_3 颗粒尺寸为纳米级,且弥散分布,有效阴极面积小,难以与基体构成腐蚀微电池,未起到加速腐蚀的作用。当 Y 质量分数增加到 0.20% 时, Y_2O_3 颗粒尺寸增加,为微米级,体积分数增加且容易偏聚,从而增加了有效阴极面积,导致其与基体构成腐蚀微电池,加速了腐蚀的进行。综上所述, Y_2O_3 对 TNTZ 合金耐蚀性能的影响受 Y_2O_3 的尺寸和分布控制,随 Y 质量分数的增加, TNTZ 合金的耐蚀性能先提高再降低,当 Y 质量分数为 0.10% 时,合金的耐蚀性最佳。

3.2 含 Y_2O_3 的 TNTZ 合金腐蚀模型与机理

综合以上不同 Y_2O_3 含量合金在模拟人体溶液中的电化学腐蚀结果可知:在本研究 Y_2O_3 添加范围内, Y_2O_3 对 TNTZ 合金耐蚀性能影响较显著,可以使腐蚀电位向正方向移动,降低了合金的腐蚀倾向性;同时使腐蚀电流减小,降低了合金的腐蚀速率;还可以增

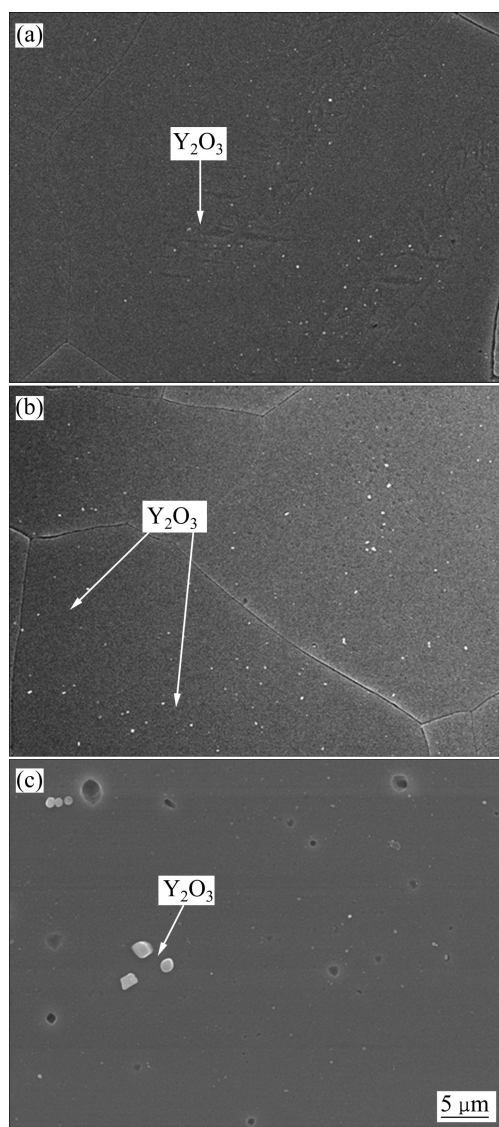


图4 不同 Y_2O_3 含量 TNTZ 合金中 Y_2O_3 颗粒的 SEM 形貌
Fig. 4 SEM images of Y_2O_3 particles in TNTZ alloy with different Y_2O_3 additions: (a) 0.05Y; (b) 0.10Y; (c) 0.20Y

加合金腐蚀位垒,使阻抗值增大,能够迅速钝化形成均匀致密的钝化膜,具有很好的腐蚀防护作用。简而言之,TNTZ合金中 Y_2O_3 的适量添加有利于改善合金模拟人体液下的耐腐蚀性能。

由含 Y_2O_3 的 TNTZ 合金阻抗谱的相角 Bode 图和 Nyquist 图(图 2)可知:在测试频率范围内含 Y_2O_3 的 TNTZ 合金仍只有一个相角峰和一个容抗弧,说明在合金的表面形成了一层均匀的钝化膜,与未添加 Y_2O_3 合金的腐蚀模型类似。对不同 Y_2O_3 含量合金的阻抗谱进行拟合,结果表明其符合图 5 所示的等效电路,即符合 $R_s(Q_pR_p)$ 模型,其中 R_s 和 R_p 分别表示溶液电阻和极化电阻,恒相位元件 Q_p 为等效电容,其拟合后各电路元件参数如表 1 所示。拟合参数中的 n 值反映了弥

散效应的强弱, n 值越接近 1 表明体系越接近理想电容,如果 n 越偏离 1,则表明弥散效应较强。一般来说,表面腐蚀越严重,腐蚀产物在表面的堆积或产生腐蚀坑都会增加表面的粗糙度,同时也会造成电极表面电流密度的不均匀,都会使 n 越偏离 1。从表中可以看出 n 大小均为 0.9 左右,接近 1,表明体系接近理想电容,弥散效应较弱。同时从极化电阻亦能看出:添加 Y_2O_3 的合金 R_p 数值均比 TNTZ 高, R_p 数值越大,说明合金在溶液中的腐蚀速率小,其抗腐蚀性能越强,因而含 Y_2O_3 的 TNTZ 合金的耐蚀性能得到改善。

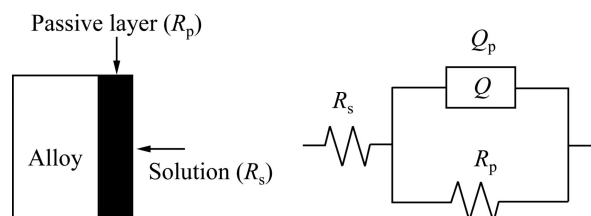


图5 不同 Y_2O_3 含量 TNTZ 合金 EIS 分析模拟电路图

Fig. 5 Equivalent circuit model for EIS analysis of TNTZ alloy with different Y_2O_3 contents

表1 不同 Y_2O_3 含量 TNTZ 合金 EIS 分析模拟电化学参数

Table 1 Fitted EIS parameters of TNTZ alloy with different Y_2O_3 contents

Alloy	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_p/$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n_p	$R_p/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
TNTZ	7.552	1.114×10^{-4}	0.900 6	1.182×10^5
0.05Y	6.073	7.373×10^{-5}	0.907 4	1.532×10^5
0.10Y	7.660	2.704×10^{-5}	0.911 1	2.569×10^5
0.02Y	14.270	5.349×10^{-5}	0.844 4	2.212×10^5

4 结论

1) TNTZ 合金添加 Y_2O_3 后在模拟人体溶液中显示出较低的腐蚀电流密度,较正的腐蚀电位; Y_2O_3 添加可显著提高 TNTZ 合金的极化电阻,降低了腐蚀速率,进而提高合金在人体模拟液中的耐腐蚀性能。

2) 随 Y_2O_3 添加量的增加,TNTZ 合金的耐腐蚀性能先提高而后又降低。当 Y 添加量为 0.10% 时, Y_2O_3 对 TNTZ 合金耐腐蚀性能的改善最显著。

3) Y_2O_3 对 TNTZ 合金耐蚀性能的影响受 Y_2O_3 的尺寸和分布控制,具有双重作用:作为阴极耐蚀相,弥散分布的 Y_2O_3 可以起到保护基体的作用;而当 Y_2O_3 尺寸增大或者发生聚集时, Y_2O_3 和基体间容易形成局

部的电偶腐蚀, 反而加速了基体的腐蚀。

REFERENCES

- [1] HANAWA T. Evaluation techniques of metallic biomaterials in vitro[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2002, 3(4): 289–295.
- [2] NIINOMI M. Fatigue characteristics of metallic biomaterials[J]. *International Journal of Fatigue*, 2007, 29: 992–1000.
- [3] DIOMIDIS N, MISCHLER S, MORE N S, ROY M. Tribo-electrochemical characterization of metallic biomaterials for total joint replacement[J]. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8: 852–859.
- [4] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, GOGIA A K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—A review[J]. *Progress in Materials Science*, 2009, 54: 397–425.
- [5] HE G, HAGIWARA M. Ti alloy design strategy for biomedical applications [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2006, 26: 14–19.
- [6] OKAZAKI Y, GOTOH E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro[J]. *Biomaterials*, 2005, 26: 11–21.
- [7] SHUKLA A K, BALASUBRAMANIAM R, BHARGAVA S. Properties of passive film formed on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions[J]. *Intermetallics*, 2005, 13: 631–637.
- [8] ZHANG P Z, XU Z, ZHANG G H, HE Z Y. Surface plasma chromized burn-resistant titanium alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201: 4884–4887.
- [9] 王艳玲, 惠松骁, 叶文君, 米绪军. 医用钛合金的微弧氧化膜层组织及其磨损性能[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(S1): 188–192.
- WANG Yan-ling, HUI Song-xiao, YE Wen-jun, MI Xu-jun. Microstructure and its wear property of micro-arc oxidation coating on biomedical titanium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(S1): 188–192.
- [10] ZHENG X, HUANG M, DING C. Bond strength of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti composite coatings [J]. *Biomaterials*, 2000, 21(8): 841–849.
- [11] KE Y B, DUAN H P, SUN Y R. Effect of yttrium and erbium on the microstructure and mechanical properties of Ti-Al-Nb alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2010, 528(1): 220–225.
- [12] LIN G Y, YANG W, WAN Y C, TANG P J, WEI B, ZHANG S G. Influence of rare earth elements on corrosion resistance of BFe10-1-1 alloys in flowing marine water[J]. *Journal of Rare Earths*, 2009, 27(2): 259–263.
- [13] KOKUB T, TAKADAMA H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity [J]. *Biomaterials*, 2006, 27: 2907–2915.

(编辑 何运斌)