



CP-Ti 和 Ti-0.2Pd 合金的显微组织对其耐蚀性的影响

刘 冰, 周 清, 瞿瑞锋, 常王桃

(南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016)

摘 要: 采用动态电位极化和交流阻抗方法研究工业纯钛(CP-Ti Grade 2)和钛钯合金(Ti-0.2Pd Grade7)在模拟体液中的耐蚀性; 研究热处理和等通道角挤压(ECAP)处理获得的两种钛金属的显微组织对耐蚀性的影响; 利用交流阻抗谱对各种处理方式得到的表层特征进行研究。结果表明: ECAP 处理大幅度提高了两种金属的耐蚀性, 马氏体组织的 CP-Ti 比魏氏组织的 CP-Ti 具有更高的耐蚀性, 均匀等轴粗晶的空冷 CP-Ti 的腐蚀电流密度较低。ECAP 处理的 Ti-0.2Pd 表面显示双层膜结构, 其余处理方式的试样表面显示具有单层膜结构。

关键词: 纯钛; Ti-0.2Pd 合金; 电化学; 耐腐蚀性; 显微组织

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Effect of microstructure on corrosion resistance of CP-Ti and Ti-0.2Pd alloy

LIU Bing, ZHOU Qing, QU Rui-feng, CHANG Wang-tao

(College of Mechanical and Electrical Engineering,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The corrosion resistance of commercial pure titanium (CP-Ti) and Ti-0.2Pd alloy in a simulated body fluid was investigated by cyclic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The effect of microstructure obtained by heat treatment and equal-channel angular pressing (ECAP) on the corrosion resistance was also studied for two kinds of metals. The properties of surface produced by different microstructures were characterized by the EIS analysis. The results show that both metals composed of martensitic phase have higher corrosion resistance than the metals composed of Widmannstatten phase. ECAP process can improve the corrosion resistance of both metals evidently. A coarse equiaxial-grained CP-Ti with homogeneous microstructure shows low corrosion current density. The surface on ECAPed Ti-0.2Pd shows double layer structure, and the surface on the rest of specimens show single layer structure.

Key words: pure Ti; Ti-0.2Pd alloy; electrochemical; corrosion resistance; microstructure

等通道角挤压 (ECAP)能增强工业纯钛(CP-Ti)的力学性能, 包括抗疲劳性和生物性能^[1-2]。BALYANOV 等^[3]的研究发现, ECAP 增强了纯 Ti 在盐酸和硫酸溶液中的耐腐蚀性, ECAP 导致晶界的面积大幅增加, 钝化电势得到提高, 使得纯钛以更快的速度钝化。邦江涛^[4]的研究显示, 在室温下制备的

ECAP 细晶纯钛的耐蚀性优于粗晶纯钛的。也有研究者认为, 并非晶粒越细, 耐蚀性就越高, 晶粒取向的变化对纯钛的耐蚀性也产生一定影响^[5-6]。显微组织对钛和钛合金的腐蚀行为的影响已经有一些报道^[7-13], 对晶粒大小、晶体方位、针状组织、魏氏组织和马氏体组织对纯钛腐蚀行为的影响还存在较大争议。

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2011736)

收稿日期: 2014-08-01; 修订日期: 2015-01-09

通信作者: 周 清, 教授, 博士; 电话: 18951964144; E-mail: anzhouqing@nuaa.edu.cn

GEETHA 等^[7]通过不同固溶处理方法改变 Ti-13Nb-13Zr 合金的显微组织,发现时效处理的 $\alpha+\beta$ 水冷组织合金的钝化效果最好。Ti-0.2Pd 合金中约含 0.2%(质量分数)的 Pd,具有较高的耐缝隙腐蚀性^[14-15]。BROSSIA 等^[16]研究发现, Pd 对氢的析出反应产生催化作用, Pd 的交换电流密度远大于 Ti 的,意味着 Pd 与 H 原子的结合性更好^[16]。而有关显微组织对 Ti-0.2Pd 的腐蚀性能影响的研究还鲜见报道。

本文作者在对 CP-Ti 和 Ti-0.2Pd 进行不同工艺的热处理和等通道转角处理的基础上,研究在模拟人体体液的环境中 CP-Ti 和 Ti-0.2Pd 的电化学腐蚀行为,并对不同处理方法获得的纯钛的交流阻抗及其等效电路进行检测和模拟,评价不同显微组织对 CP-Ti 和 Ti-0.2Pd 在生物环境中耐蚀性的影响。

1 实验

1.1 实验材料

工业纯钛(CP-Ti Grade 2)、钛钯合金(Ti-0.2Pd Grade 7)的成分如表 1 所列,均从宝钛公司购得。ECAP 处理采用内角 $\phi=105^\circ$ 和外角 $\psi=75^\circ$ 的等径弯道的模具在 400 ℃等温进行,采用 2 道次和 B 路径。将线切割的片状试样进行热处理,在氩气保护的箱式电阻炉内加热至 900 ℃保温 1 h,然后采用水淬、随炉冷却至室温。另外一批试样加热至 800 ℃保温 1 h 后空冷至室温。

表 1 工业纯钛的化学成分

Table 1 Chemical composition of CP-Ti Grade 2 (mass fraction, %)

O	H	N	C	Fe	Ti
0.10	0.015	0.035	0.075	0.17	Bal.

表 2 钛钯合金的化学成分

Table 2 Chemical composition of Ti-0.2Pd Grade 7 (mass fraction, %)

Pd	Fe	C	N	H	O	Ti
0.14	0.03	0.04	0.01	0.002	0.12	Bal.

1.2 试样制作

将两种金属线切割制成 $d\ 16\ \text{mm}\times 3\ \text{mm}$ 圆片,测试面经 400、800 和 1200 号砂纸逐级打磨,然后在金相抛光机上用平均粒度分别为 2 μm 和 0.5 μm 的三氧化二铝粉进行抛光,获得光滑如镜面的表面。将试样

用肥皂水以及丙酮分别进行超声波清洗 15 min,再用去离子水洗净,冷风吹干,保留 1 cm $\times$ 1 cm 的测试面和夹持部分外,其余部分均用环氧树脂胶封装。

1.3 腐蚀介质的制备

模拟人体体液(Simulated body fluid, SBF)溶液配置参照日本 KOKUBO 等^[17]的方法,成分如表 3 所列。

表 3 SBF 的成分

Table 3 Chemical composition of SBF solution (g/L)

NaCl	KCl	CaCl ₂	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂ ·6H ₂ O
7.996	0.224	0.278	0.071	0.305
NaHCO ₃		K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O		NH ₂ C-(CH ₂ OH) ₃
0.35		0.228		6.057

依照表 3 列出的成分配制 500 mL 去离子水溶液,向溶液中吹入高纯氮气,以降低溶液中的氧分压(ASTM F2129-06),再用 HCl 调节至 pH 7.4,整个制备过程在恒温水浴箱中进行(37.0 $\pm$ 1.0) ℃,然后将溶液密封备用。

1.4 测试方法

使用 CHI660D 电化学工作站对以上试样进行电化学腐蚀测量,每种试样重复测试 3 次以保证重复性,测试在 37 ℃水浴箱中进行。采用经典的三电极体系,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,用自行设计的夹具夹住试样,并浸入电解质溶液中。测试前用氮气除气,然后测量 1 h 开路电位,待电位稳定后测试交流阻抗,再测试动态极化曲线。设置初始扫描电位为-1.2 V(vs SCE),最终电位为 0.5 V(vs SCE),扫描速度 10 mV/s,灵敏度为 1 $\times$ 10⁻³。交流阻抗扫描的信号频率范围为:10 mHz~100 kHz,在开路电位处进行。

2 结果与分析

2.1 显微组织

工业纯钛的炉冷试样得到与原始试样类似的 α 魏氏组织。水冷时发生马氏体相变,得到细密层状组织,层间距离估计约为 3~8 μm ,马氏体束长度或贯穿整个粗大晶粒,或止于其他方位的马氏体束。空冷试样得到等轴晶粒的组织,晶粒分布均匀,平均晶粒尺寸为 101 μm 。而 ECAP 试样显示剪切带组织,剪切带之间的距离细密,CP-Ti 平均晶粒尺寸为 3.3 μm ,如图 1

所示。相比于原始试样, Ti-0.2Pd 炉冷试样显微组织的晶界清晰可见, 在粗大晶粒内部出现平行排列的针状 α' 组织, 而对于水冷 Ti-0.2Pd 试样, 生成的马氏体组织被限制在具有较厚晶界的晶粒内, 在一些晶粒内的马氏体组织具有多个方向, 层间距较 CP-Ti 的大。同样, 空冷 Ti-0.2Pd 组织显示粗晶的等轴状, 且局部晶粒内部产生少量针状 α' 相。ECAP 处理 Ti-0.2Pd 晶粒的平均尺寸是 $3.2\ \mu\text{m}$, ECAP 处理后晶粒被拉长、变细, 与纵向成一定角度, 如图 2 所示。

2.2 腐蚀行为

图 3 和 4 所示分别为 CP-Ti 和 Ti-0.2Pd 的 Tafel 曲线。可以看出, 经过热处理后 CP-Ti 的 Tafel 曲线均发生向上的偏移。由阳极极化曲线和阴极极化曲线的切线交点处对应的纵坐标作为自腐蚀电位(ϕ_{corr}), 对应的电流密度作为腐蚀电流密度(J_{corr})。极化电阻 R_p 可以

计算为

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)J_{\text{corr}}} \quad (1)$$

式中: b_a 和 b_c 分别是阳极和阴极极化曲线的切线的斜率。

从 Tafel 曲线获得两种金属在模拟人体体液环境下腐蚀数据, 分别如表 4 和表 5 所列, 所有数据是 3 个测试试样的平均值。可以看到, 空冷、水冷和 ECAP 处理 CP-Ti 的 J_{corr} 远小于原始和炉冷试样的, ECAP 处理 CP-Ti 的 J_{corr} 最小, 各种 R_p 数据的变化趋势与 J_{corr} 的变化趋势相同, 表明 CP-Ti 耐蚀性由强到弱的顺序为 ECAP 态、空冷态、水冷态、炉冷态、原始态。Ti-0.2Pd 的腐蚀测试数据显示, ECAP 处理和水冷处理 Ti-0.2Pd 的 J_{corr} 与原始态、炉冷态和空冷态试样的相比小很多, R_p 的数据也显示相同的趋势。Ti-0.2Pd 耐蚀性由强到

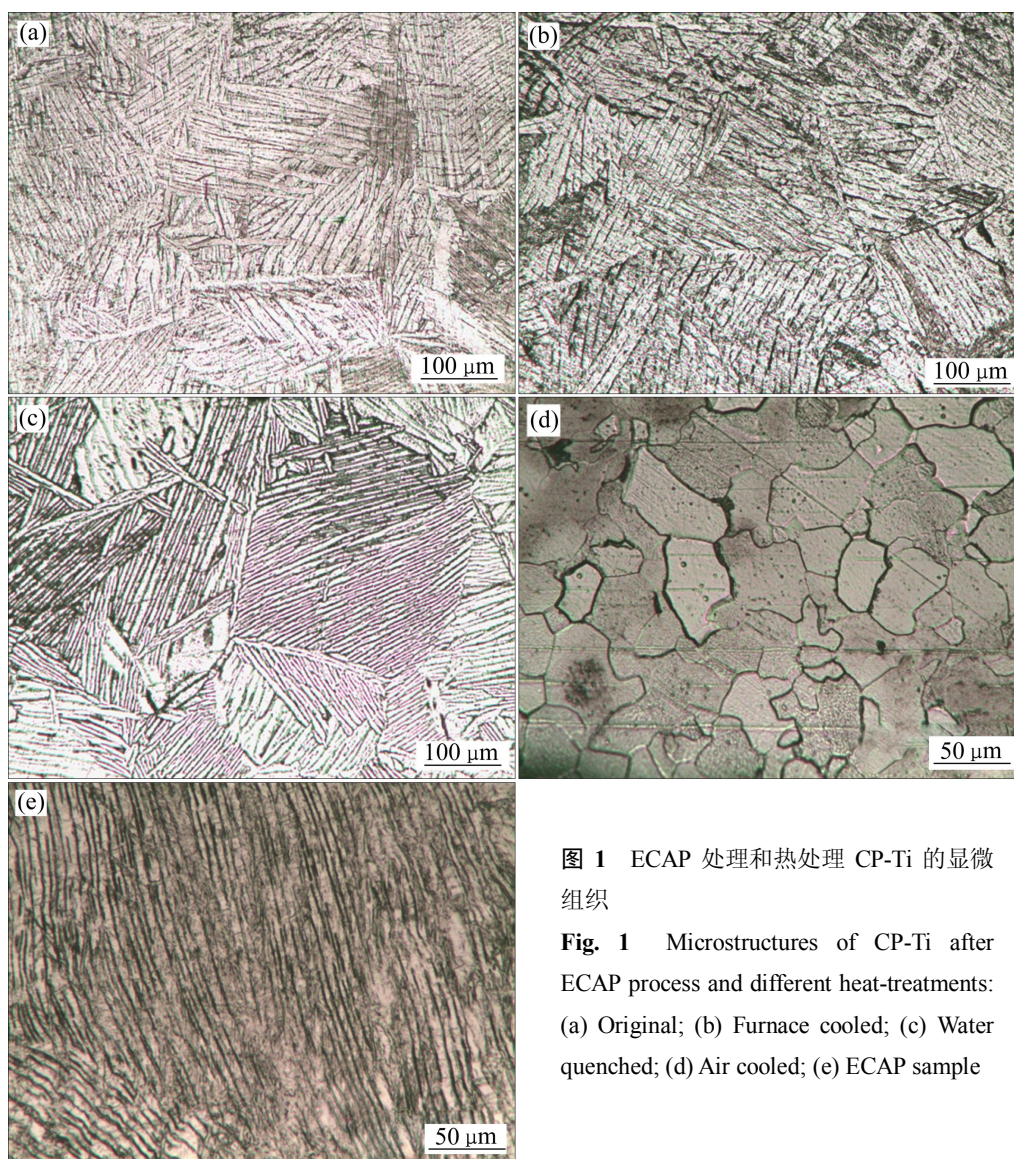


图 1 ECAP 处理和热处理 CP-Ti 的显微组织

Fig. 1 Microstructures of CP-Ti after ECAP process and different heat-treatments: (a) Original; (b) Furnace cooled; (c) Water quenched; (d) Air cooled; (e) ECAP sample

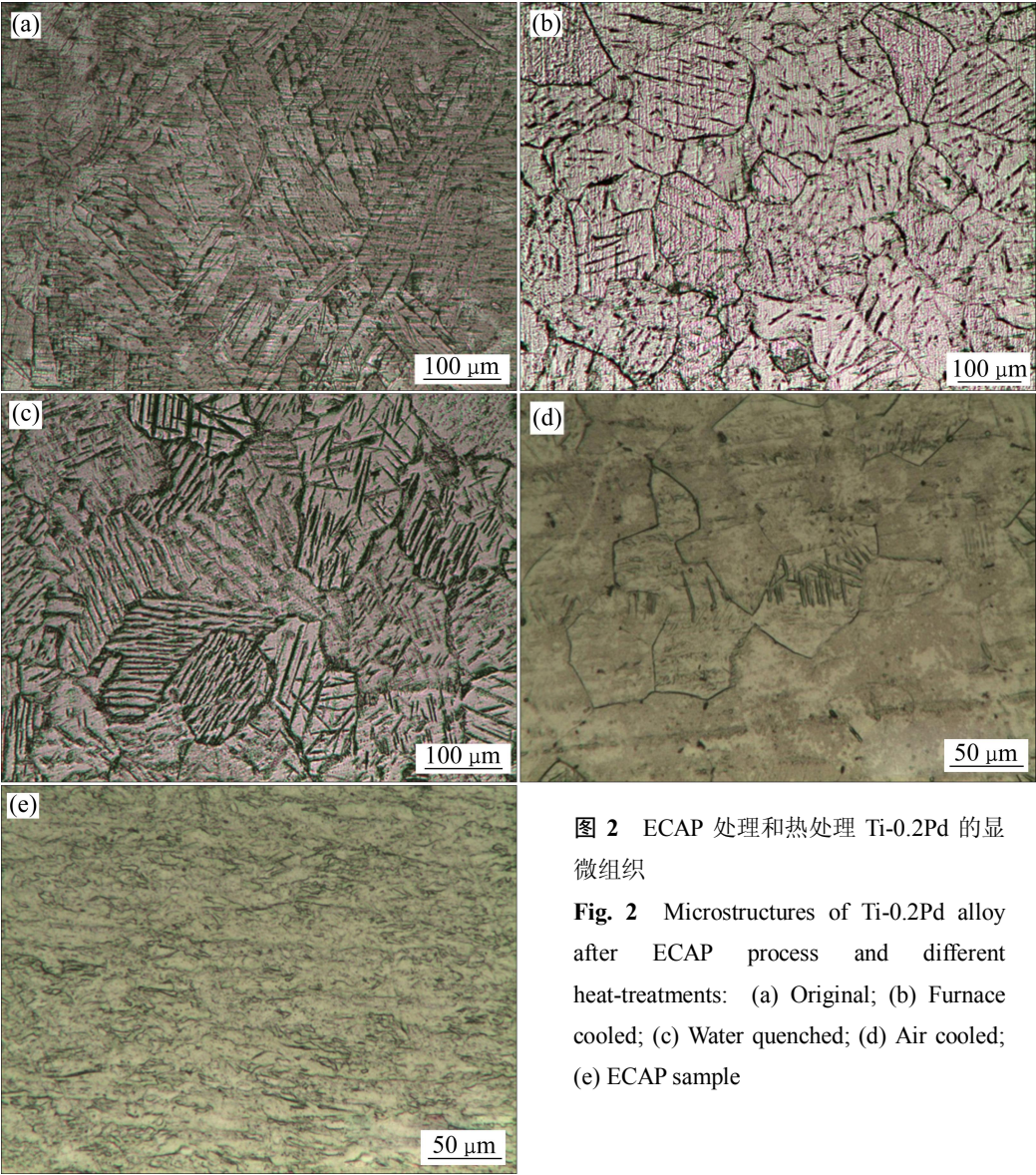


图 2 ECAP 处理和热处理 Ti-0.2Pd 的显微组织

Fig. 2 Microstructures of Ti-0.2Pd alloy after ECAP process and different heat-treatments: (a) Original; (b) Furnace cooled; (c) Water quenched; (d) Air cooled; (e) ECAP sample

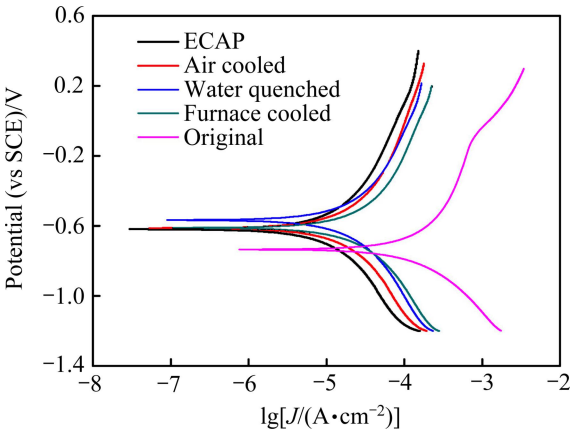


图 3 ECAP 处理和热处理后 CP-Ti 的 Tafel 曲线

Fig. 3 Tafel curves of CP-Ti after ECAP process and heat-treatments

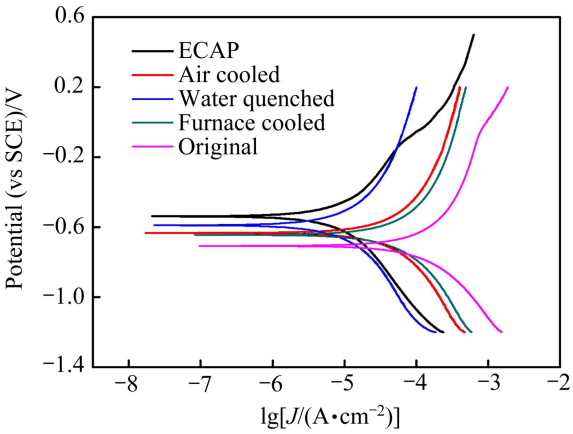


图 4 ECAP 处理和热处理 Ti-0.2Pd 的 Tafel 曲线

Fig. 4 Tafel curves of Ti-0.2Pd alloy after ECAP process and heat-treatments

表 4 CP-Ti 在模拟体液中的腐蚀数据

Table 4 Corrosion parameters of CP-Ti obtained from Tafel curves in simulated body solution

Sample	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2)$
Original	-0.675	1.12×10^{-2}	117.3
Furnace cooled	-0.608	6.96×10^{-3}	413.6
Air cooled	-0.618	2.22×10^{-3}	2620
Water quenched	-0.591	3.03×10^{-3}	1198.4
ECAP	-0.628	2.03×10^{-3}	3304.4

表 5 Ti-0.2Pd 在模拟体液中的腐蚀数据

Table 5 Corrosion parameters of Ti-0.2Pd alloy obtained from Tafel curves in simulated body solution

Sample	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2)$
Original	-0.678	1.15×10^{-2}	156.3
Furnace cooled	-0.646	7.48×10^{-3}	437.4
Air cooled	-0.637	6.70×10^{-3}	708.6
Water quenched	-0.617	2.45×10^{-3}	2687.8
ECAP	-0.531	1.70×10^{-3}	6183.3

弱的顺序为 ECAP 态、水冷态、空冷态、炉冷态、原始态。

结合不同热处理制度得到的显微组织可以看到, 经过 ECAP 处理的超细晶、空冷的等轴粗晶和马氏体组织 CP-Ti 具有较强的耐蚀性, 而魏氏组织 CP-Ti 的耐蚀性较差。Ti-0.2Pd 合金由于在等轴粗晶内部出现了少量针状相, 对耐蚀性不利, 导致空冷 Ti-0.2Pd 合金的耐蚀性降低。而经过 ECAP 处理后细晶组织 Ti-0.2Pd 和水冷的较厚晶界的马氏体组织的 Ti-0.2Pd 具有较强的耐蚀性, 具有魏氏组织的原始 Ti-0.2Pd 的耐蚀性较低。

2.3 交流阻抗谱

图 5 和 6 所示分别为 ECAP 处理和热处理 CP-Ti 和 Ti-0.2Pd 的 Nyquist 阻抗图。除了 ECAP 处理 CP-Ti 和 Ti-0.2Pd 试样外, 其余试样均显示包括一个近似半圆和低频段的一段尾巴。半圆的直径越大, 则表明实部的阻抗越大, 此材料具备较好的耐腐蚀性。从图 5 和 6 可以看到, 空冷、ECAP 处理 CP-Ti 试样的阻抗实部大于水冷、随炉和原始试样的。而 ECAP、水冷

Ti-0.2Pd 试样的阻抗实部大于空冷、随炉和原始试样的, 其耐腐蚀性趋势与动态极化曲线获得的数据相一致。

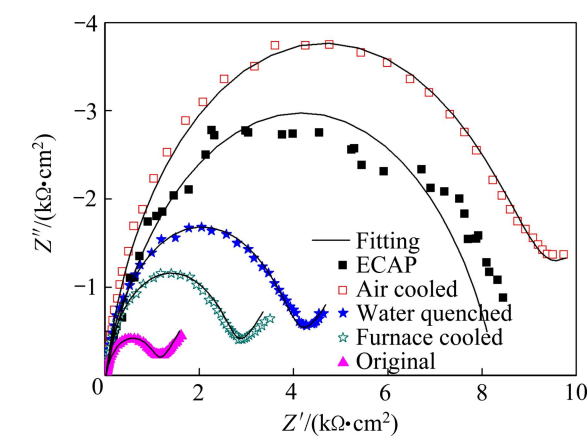


图 5 ECAP 处理和热处理 CP-Ti 的 Nyquist 图

Fig. 5 Nyquist plots of CP-Ti after ECAP process and different heat treatments

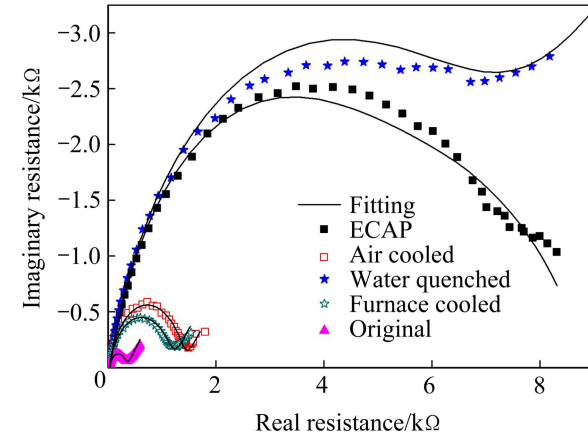


图 6 ECAP 处理和热处理 Ti-0.2Pd 的 Nyquist 图

Fig. 6 Nyquist plots of Ti-0.2Pd alloy after ECAP process and different heat-treatments

在低频率区间出现的尾巴状直线表明存在 Warburg 阻抗^[18], Warburg 阻抗表明在不可逆的电极过程中, 存在电极表面附近反应物或电极产物的扩散过程^[19]。

图 7 和 8 显示出两种金属的 Bode 图, 从图上可以看出, 热处理后试样的阻抗绝对值大于原始试样的, CP-Ti 的 Bode 曲线变化幅度较大, Ti-0.2Pd 相对稳定。从相位角-频率曲线上观察, ECAP 处理 Ti-0.2Pd 的相位角峰在较宽的频率范围出现, 预示其具备 2 个时间常数的特征, 而其他试样都显示一个时间常数的相位角峰^[20]。

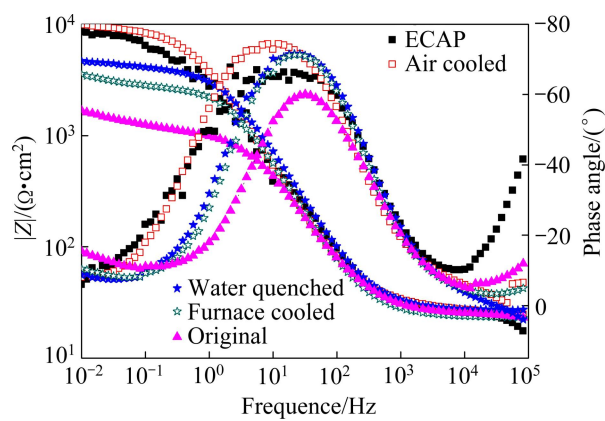


图 7 ECAP 处理和热处理 CP-Ti 的 Bode 图
Fig. 7 Bode plots of CP-Ti after ECAP process and different heat-treatments

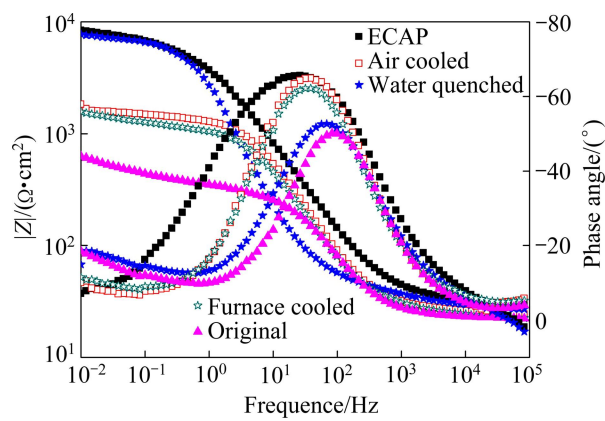


图 8 ECAP 处理和热处理 Ti-0.2Pd 的 Bode 图
Fig. 8 Bode plots of Ti-0.2Pd alloy after ECAP process and different heat-treatments

表 6 ECAP 和热处理 CP-Ti 的等效电路的拟合参数

Table 6 Fitting parameters of equivalent electric circuit for CP-Ti after ECAP process and different heat-treatments

Sample	$R_{sol}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\sigma/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{0.5})$
Air cooled	23.23	8.10×10^{-5}	0.84	6779.0	0.0052
ECAPed CP-Ti	21.51	7.85×10^{-5}	0.77	6043.5	
Water quenched	25.19	4.42×10^{-5}	0.88	4452.0	0.0049
Furnace cooled	21.82	5.54×10^{-5}	0.86	1201.1	0.0063
Original	22.01	7.09×10^{-5}	0.80	751.5	0.0072

表 7 热处理 Ti-0.2Pd 等效电路的拟合参数

Table 7 Fitting parameters of equivalent electric circuit for Ti-0.2Pd alloy after heat treatment

Sample	$R_{sol}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\sigma/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{0.5})$
Air cooled	25.24	4.80×10^{-5}	0.86	1073.8	0.0086
Water quenched	28.99	5.28×10^{-5}	0.82	4935.3	0.0033
Furnace cooled	24.23	5.00×10^{-5}	0.86	950.9	0.0080
Original	23.96	8.03×10^{-5}	0.80	626.3	0.0089

采用 ZSimpWin 软件对以上的阻抗谱进行拟合, 拟合的等效电路如图 9 所示。分别用 $R(QR)$ 、 $R(QR)(QR)$ 和 $R(Q(W))$ 代表 ECAP 处理 CP-Ti、ECAP 处理 Ti-0.2Pd 和其他材料的等效电路, 等效电路的拟合数据如表 6~8 所列。其中 R_{sol} 代表溶液电阻; R_t 代表电荷转移电阻; Q 是常相位元件(Constant phase element, CPE)的电容; W 代表 Warburg 元件; σ 是 Warburg 电容。由等效电路拟合的各自的阻抗虚部与实部的 Nyquist 关系用黑实线表示于图 5 和图 6 中。

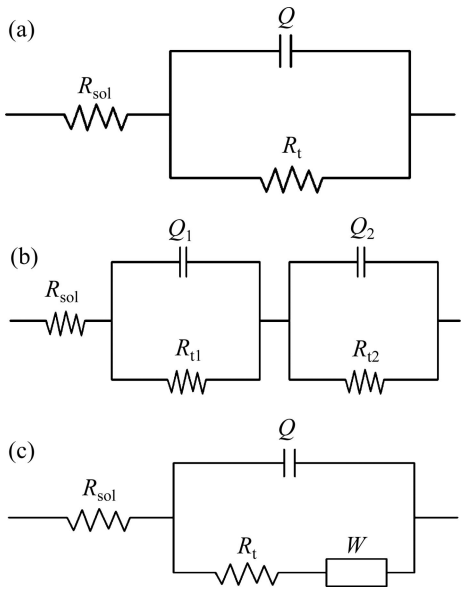


图 9 开路电位下 CP-Ti 和 Ti-0.2Pd 及其他材料的等效电路图
Fig. 9 Simulated equivalent electric circuits of ECAP CP-Ti(a), ECAP Ti-0.2Pd(b) and rest of samples(c)

表 8 ECAP 处理 Ti-0.2Pd 等效电路的拟合参数

Table 8 Fitting parameters of equivalent electric circuit for ECAPed Ti-0.2Pd

$R_{sol}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_1/(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^n)$	n_1	$R_{t1}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_2/(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^n)$	n_2	$R_{t2}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
30.3	4.627×10^{-5}	0.87	4023.0	2.594×10^{-4}	0.66	4821

3 分析与讨论

本实验中测量的 Nyquist 图不是完整的半圆, 而是一种近似半圆的弧线, 产生了弥散效应^[21]。可以看到两种金属的 n 值约在 0.8 左右, 表明表面层具有较大的电容性质。从表 6~8 可以发现, 含 ECAP 处理后组织、马氏体组织的两种金属和含均匀等轴粗晶的 CP-Ti 的 R_t 值较大, 即产生了较厚的表层钝化膜。ECAP 处理 Ti-0.2Pd 的 2 个时间常数 Bode 谱表明表层由两层钝化膜^[22]组成, 即致密 TiO₂ 层和多孔氧化膜, 而其他处理方式的试样的表层生成了单层钝化膜。

Warburg 阻抗 Z_w 的表达式为^[18]

$$Z_w = \frac{1}{\sigma} \cdot (j\omega)^{-\frac{1}{2}}$$

(2)

式中: ω 是角频率; j 是复数符号。阻抗值与 Warburg 电容 σ 成反比, σ 越小, Warburg 阻抗越大, 反应产物的扩散越困难^[23]。水冷 CP-Ti 和水冷 Ti-0.2Pd 的 Warburg 电容 σ 都较小, 则 Warburg 阻抗大, 表明生成了致密二氧化钛层, 使合金耐腐蚀性得以加强。

CP-Ti 和 Ti-0.2Pd 在空气和水溶液环境中均发生自钝化, 表面生成 TiO₂, 而在电化学实验过程中, 钛表面层经历着溶解和生成的过程。显微组织对其耐腐蚀的影响主要体现在对表层溶解和生成的影响, 即显微组织改变其腐蚀电位和腐蚀电流, 从而改变了表层生成和溶解的动力学。

金属的耐腐蚀性是评价其作为医用植入材料的生物相容性的重要参数, 耐腐蚀性越强, 释放的离子数越少, 生物相容性越好。经过 2 道次 B 路径 ECAP 处理的 CP-Ti 和 Ti-0.2Pd, 晶粒得到细化, 同时表面氧化钛厚度增加, 耐腐蚀性得到大幅提高。马氏体组织导致 CP-Ti 和 Ti-0.2Pd 的表层变化表现为致密性的增加, 导致腐蚀产物扩散的困难, 耐腐蚀性也得到提高。

Pd 是一种具有对氢的析出反应产生催化作用的元素, Pd 的交换电流密度远大于 Ti 的。然而, 本实验中结果显示 Ti-0.2Pd 的耐腐蚀性与 CP-Ti 的相当, 可能 Pd 对 Ti-0.2Pd 电化学性能的影响较小。

4 结论

- 1) ECAP 细晶组织可大幅度提高 CP-Ti 和 Ti-0.2Pd 的耐腐蚀性; 呈魏氏组织的两种金属的耐蚀程度均下降, 出现在等轴粗晶内部的针状 α' 组织对 Ti-0.2Pd 的耐腐蚀性有负面作用。而由于组织的均匀性, 等轴粗晶 CP-Ti 的耐蚀性得到一定程度的提高。
- 2) ECAP 处理 Ti-0.2Pd 表面生成双层结构, 而其他试样的表面生成单层结构, ECAP 处理 CP-Ti 的表面层厚度增加, 耐蚀性增强, 而马氏体 CP-Ti 和 Ti-0.2Pd 的表层结构致密, 导致 Warburg 阻抗较大。

REFERENCES

[1] STOLYAROV V V, ZHU Y T, ALEXANDROV I V, LOWE T C, VALIEV R Z. Influence of ECAP routes on the microstructure and properties of pure Ti[J]. Materials Science and Engineer A, 2001, 299: 59–67.

[2] PARK J W, KIM Y J, PARK C H, LEE D H, KO Y G, JANG J H, LEE C S. Enhanced osteoblast response to an equal channel angular pressing-processed pure titanium substrate with microrough surface topography[J]. Acta Biomaterialia, 2009, 5(8): 3272–3280.

[3] BALYANOV A, KUTNYAKOVA J, AMIRKHANOVA N A, STOLYAROV V V, VALIEV R Z, LIAO X Z, ZHAO Y H, JIANG Y B, XU H F, LOWE T C, ZHU Y T. Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti[J]. Scripta Materialia, 2004, 51: 225–229.

[4] 邦江涛. 室温 ECAP 制备超细晶纯钛的腐蚀性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
BANG Jiang-tao. Investigation on corrosion behavior of ultrafine-grained CP-Ti processed by ECAP at room temperature[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2013.

[5] GARBACZ H, PISAREK M, KURZYDŁOWSKI K J. Corrosion resistance of nanostructured titanium[J]. Biomolecular Engineer, 2007, 24: 559–563.

[6] HOSEINI M, SHAHRYARI A, OMANOVIC S, SZPUNAR J A. Comparative effect of grain size and texture on the corrosion behavior of commercially pure titanium processed by equal channel angular pressing[J]. Corrosion Science, 2009, 51:

- 3064–3067.
- [7] GEETHA M, MUDALI U K, GOGIA A K, ASOKAMANI R, RAJ B. Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy[J]. Corrosion Science, 2004, 46(15): 877–892.
- [8] CVIJOVIC A, CVIJOVIC Z, BAJAT J, RAKIN M. Composition and processing effects on the electrochemical characteristics of biomedical titanium alloys[J]. Corrosion Science, 2014, 83: 245–254.
- [9] VASILESCU E, DROB P, RADUCANU D. Effect of thermo-mechanical processing on the corrosion resistance of Ti6Al4V alloys in biofluids[J]. Corrosion Science, 2009, 51: 2885–2896.
- [10] KRAWIEC H, VIGNAL V, SCHWARZENBOECK E, BANAS J. Role of plastic deformation and microstructure in the micro-electrochemical behavior of Ti-6Al-4V in sodium chloride solution[J]. Electrochimica Acta, 2013, 104: 400–406.
- [11] JIN L, CUI W F, SONG X, LIU G, ZHOU L. Effects of surface nanocrystallization on corrosion resistance of β -type titanium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(8): 2529–2535.
- [12] IBRAHIM K M, HUSSEIN A H, ABDELKAWY M. Effect of Si-addition as a grain refiner on microstructure and properties of Ti-6Al-4V Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(7): 1863–1874.
- [13] 许晓静, 张体峰, 凌智勇, 盛新兰, 刘敏, 牛小丫, 朱利华. 超细晶 TiNi 合金电化学抛光表面的生物相容性[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(7): 1931–1936.
- XU Xiao-jing, ZHANG Ti-feng, LING Zhi-yong, SHENG Xin-lan, LIU Min, NIU Xiao-ya, ZHU Li-hua. Biocompatibility of electrochemical polished ultrafine-grained TiNi alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(7): 1931–1936.
- [14] NAKAGAWA M, MATONO Y, MATSUYA S, UDOH K, ISHIKAWA K. The effect of Pt and Pd alloying additions on the corrosion behavior of titanium in fluoride-containing environments[J]. Biomaterials, 2005, 26(15): 2239–2246.
- [15] HANDZLIK P, FITZNER K. Corrosion resistance of Ti and Ti-Pd alloy in phosphate buffered saline solutions with and without H_2O_2 addition[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(3): 866–875.
- [16] BROSSIA C S, CRAGNOLINO G A. Effect of palladium on the corrosion behavior of titanium[J]. Corrosion Science, 2004, 46: 1693–1711.
- [17] KOKUBO T, TAKADAMA H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity[J]. Biomaterials, 2006, 27: 2907–2915.
- [18] SKALE S, DOLECEK V, SLEMNIK M. Substitution of the constant phase element by Warburg impedance for protective coatings[J]. Corrosion Science, 2007, 49: 1045–1055.
- [19] WANG R, LUO S J, LIU M, XUE Y. Electrochemical corrosion performance of Cr and Al alloy steels using a J55 carbon steel as base alloy[J]. Corrosion Science, 2014, 85: 270–279.
- [20] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An introduce to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [21] MA H Y, CHEN S H, CHENG X L, CHEN X, LI G Q, YANG X D. Analysis of impedance data with dispersing effect by using the linear least squares regression method[J]. Journal of the Serbian Chemical Society, 1997, 62: 1201–1212.
- [22] 黄伟九, 刘成龙, 余永梅, 谢霖. TLM 合金在含蛋白质模拟体液中的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(8): 2065–2072.
- HUANG Wei-jiu, LIU Cheng-long, YU Yong-mei, XIE Lin. Corrosion behavior of TLM alloy in simulated body fluid containing proteins[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 4(8): 2065–2072.
- [23] YUAN X X, XU N X. Determination of hydrogen diffusion coefficient in metal hydride electrode by modified Warburg impedance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 329: 115–120.

(编辑 龙怀中)