

文章编号: 1004-0609(2004)04-0596-06

Cu-Zr-Al 形状记忆合金在模拟宫腔液中的腐蚀行为^①

陈邦义¹, 梁成浩^{1, 2}, 傅道军¹

(1. 大连理工大学 化工学院, 大连 116012; 2. 中国科学院 金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 采用化学失重法、电化学方法和原子吸收光谱法研究了紫铜、Cu-Zr-Al 形状记忆合金和 Cu-Zr-Al 合金在模拟宫腔液中的腐蚀行为。结果表明, 模拟宫腔液中紫铜、Cu-Zr-Al 形状记忆合金和 Cu-Zr-Al 合金的腐蚀历程受阴极氧去极化步骤控制。Cu-Zr-Al 形状记忆合金和 Cu-Zr-Al 合金由于铝的表面离子化倾向比锌的大, 优先形成致密坚固的保护性氧化铝膜, 降低了腐蚀速率。在模拟宫腔液中发现 Cu-Zr-Al 形状记忆合金和 Cu-Zr-Al 合金发生脱铝腐蚀, Cl^- 参与腐蚀反应历程, 促进脱铝腐蚀的进行。白蛋白与氧的竞争吸附加速了阳极溶解, 使紫铜、Cu-Zr-Al 形状记忆合金和 Cu-Zr-Al 合金的阳极活性电流密度随白蛋白浓度的上升而增加。

关键词: Cu-Zr-Al 形状记忆合金; 模拟体液; 脱铝腐蚀

中图分类号: TG 146.1

文献标识码: A

Corrosion behavior of Cu-Zr-Al shape memory alloy in simulated uterine fluid

CHEN Bang-yi¹, LIANG Cheng-hao^{1, 2}, FU Dao-jun¹

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection,

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Chemical weight-loss method, electrochemical test technology and atomic adsorption spectrometry were used to investigate corrosion behaviors of copper, Cu-Zr-Al shape memory alloy (SMA) and Cu-Zr-Al alloy in simulated uterine fluid. The results show that corrosion process of copper, Cu-Zr-Al SMA and Cu-Zr-Al alloy in simulated uterine fluid is controlled by cathodic depolarization of oxygen. The corrosion rates of Cu-Zr-Al SMA and Cu-Zr-Al alloy are lower than that of copper result from ionization tendency of aluminum exceeding zinc, forming compact solidly protective alumina film. Dealuminification corrosion occurs in Cu-Zr-Al SMA and Cu-Zr-Al alloy. Cl^- takes part in the dealuminification corrosion process and accelerated this reaction. Competitive adsorption of albumin and oxygen accelerate anodic reaction, which lead anodic active currents of copper and Cu-Zr-Al SMA to rise with increasing albumin concentration.

Key words: Cu-Zr-Al shape memory alloy; artificial body fluid; dealuminification corrosion

形状记忆合金(shape memory alloys, 以下简称 SMA) 是一种集感知和驱动于一体的功能材料。SMA 已在航空航天、机械、仪表、电子、医学等领域得到广泛应用^[1-3]。其中 Cu-Zr-Al SMA 具有优异的导电、导热性能, 较高的硬度、强度, 良好的形状记忆特性, 易加工成形, 且价格较 Ti-Ni SMA

便宜, 作为生物医用材料有发展潜力。宫内节育器(intrauterine contraceptive device, 简称 IUD) 是一种作用于局部, 对机体全身功能干扰较少的避孕器具^[4]。含铜 IUD(简称铜宫器, 下同) 是目前应用最广泛的 IUD, 其特点是带器妊娠率低、脱落率低、续用率高、安全高效, 主要副反应为月经过多、周

① 基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(972210)

收稿日期: 2003-07-11; 修订日期: 2003-12-02

作者简介: 陈邦义(1978-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 梁成浩, 教授; 电话: 0411-88993926; E-mail: liangch@chem.dlut.edu.cn

期异常、不规则出血和疼痛等^[5-7]。铜宫器在临床使用过程中由于铜腐蚀而造成脱落等副反应事例也不少。Cu-Zr-Al SMA 及 Cu-Zr-Al 合金具有与紫铜相近的力学和化学性能, 有望取代紫铜成为新型节育器材料而用于临床, 将极大促进 IUD 的发展。张承典等^[8, 9]对紫铜在模拟宫腔液中的腐蚀行为用极化电阻法及表面分析等方法进行了研究。关于 Cu-Zr-Al 合金在模拟宫腔液中的腐蚀性能未见报道。因此, 研究 Cu-Zr-Al 合金在模拟宫腔液中的腐蚀行为对于开发新型宫内节育器材料具有十分重要的意义。本文作者对紫铜、Cu-Zr-Al 合金及 Cu-Zr-Al SMA 在模拟宫腔液中的腐蚀行为进行了研究, 为开发新型 IUD 材料提供可靠实验依据。

1 实验

1.1 实验材料及介质

实验所用材料为 70Cu-26Zr-4Al SMA、70Cu-26Zr-4Al 合金及紫铜(Cu 99.97%, P 0.023 7%)。其中 Cu-Zr-Al SMA 由中频感应炉大气下熔铸, 经 850 ℃保温 8 h 后扩散退火, 然后在 850 ℃下保温 20 min, 室温下水淬, 于 80 ℃水中时效 30 min。合金相变温度为: $M_s=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $M_f=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_s=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_f=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

试验介质为模拟宫腔液^[10], 其化学成分列于表 1, 由分析纯试剂和去离子水配制(浸泡实验溶液用超纯水配置)。浸泡实验和极化曲线测量均在(37±1) ℃下进行。溶液的 pH 值由 HCl 或 NaOH 调整为 7.2。

表 1 模拟宫腔液的化学成分

Table 1 Composition of simulated uterine fluid(g/L)

NaCl	KCl	CaCl ₂	NaHCO ₃	Glucose	NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O
4.97	0.224	0.167	0.25	0.50	0.072

1.2 腐蚀速率测试和极化曲线测试方法

用于浸泡实验试样尺寸为 10 mm×20 mm, 用 1000# 水磨砂纸打磨, 去离子水冲洗, 无水乙醇脱脂, 吹干, 称量。浸泡实验周期为 6 个月。

采用三电极体系测试极化曲线, 测试仪器为 PARC M173 型恒电位仪, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为铂电极。试样工作面积为 10 mm×10 mm, 非工作面用硅胶涂覆。试样用 1000#

水磨砂纸打磨, 去离子水冲洗, 无水乙醇脱脂, 吹干。试样在实验介质中稳定 30 min, 电位扫描速度为 30 mV/min。对阳极极化后的 Cu-Zr-Al SMA 和 Cu-Zr-Al 合金试样进行 EDAX 能谱分析。同时, 对不同血清白蛋白浓度下阳极性能进行了考察。

2 结果与讨论

对铜宫器而言, 其腐蚀行为比较特殊。一方面希望其腐蚀速率较小, 可延长使用寿命, 另一方面又要保证有一定的腐蚀量, 能释放出足够铜离子发挥避孕的功效。化学浸泡实验结果发现, Cu-Zr-Al SMA 腐蚀速率为 1.48 μm/a, Cu-Zr-Al 合金为 1.65 μm/a, 而紫铜为 13.62 μm/a。由此可见, 模拟宫腔液中 Cu-Zr-Al SMA 和 Cu-Zr-Al 合金腐蚀速率相差不多, 与紫铜腐蚀速率相比, 低一个数量级。

紫铜腐蚀速率 13.62 μm/a 换算成 μg/d 单位时为 66.42 μg/d, 张承典^[11]等得到的铜离子平均释放率区间为 20~300 μg/d, 本实验的结果处于该平均释放率区间。而 Cu-Zr-Al SMA 与 Cu-Zr-Al 合金换算为 μg/d 单位时分别为 7.21 μg/d 和 8.05 μg/d, 低于铜离子平均释放区间的下限。

3 种材料在模拟宫腔液中的腐蚀电位随时间变化关系曲线示于图 1。可以看出, 紫铜腐蚀电位很快趋于稳定(约 60 min), 稳定腐蚀电位值为-180 mV。这说明紫铜短时间内就能在溶液中形成稳定膜层。Cu-Zr-Al SMA 和 Cu-Zr-Al 合金腐蚀电位随时间负向移动, 经过 480 min 后趋于稳定, 稳定值分别为-230 mV 和-270 mV。Cu-Zr-Al SMA 和 Cu-Zr-Al 合金相比, 形成稳定膜层时间缩短,

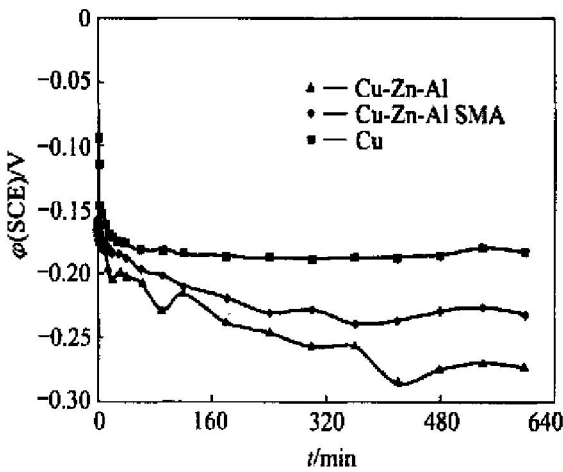


图 1 腐蚀电位随时间变化曲线

Fig. 1 Curves of corrosion potential vs time

腐蚀电位升高, 其电化学稳定性提高。

图 2 所示为 3 种材料在模拟宫腔液中的极化曲线。紫铜阳极极化性能(图 2(a)) 优于两种铜合金, 在阳极极化过程中出现了明显的活化—钝化趋势。电位值超过 1V 以后, 阳极极化电流密度基本不变, 约为 4 mA/cm^2 。Cu-Zr-Al SMA 阳极极化过程中也出现活化—钝化趋势, 然而随着阳极极化电位的增加, 电流密度呈增大趋势。相同电位下, Cu-Zr-Al 合金阳极极化电流比 Cu-Zr-Al SMA 大, 表明 Cu-Zr-Al SMA 阳极极化性能优于 Cu-Zr-Al 合金。同时, 发现紫铜的阴极极化电流密度明显大于 Cu-Zr-Al SMA 和 Cu-Zr-Al 合金(图 2(b)), 加剧了阴极去极化过程。

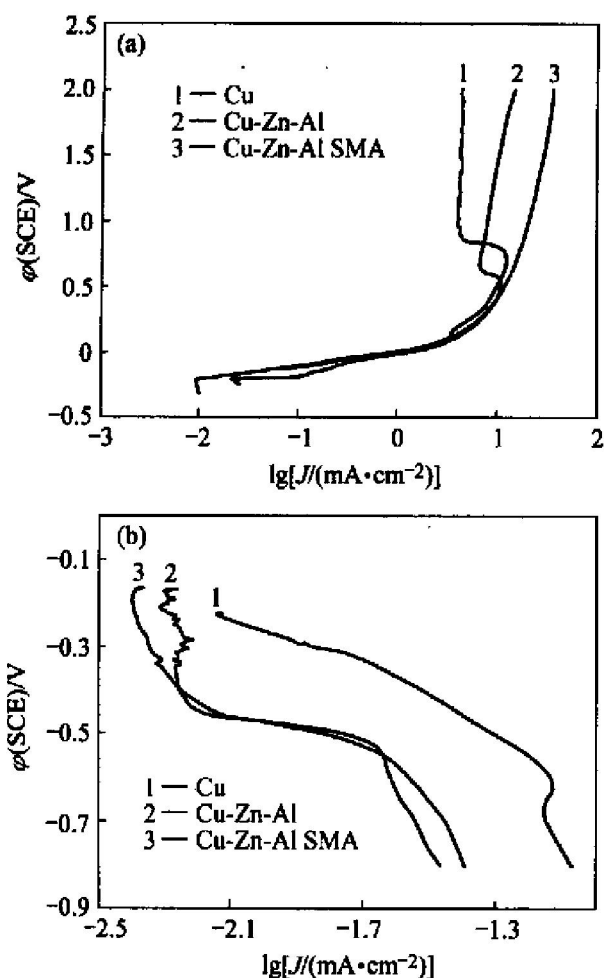


图 2 试样的极化曲线

Fig. 2 Anodic polarization curves for samples
(a) —Anodic; (b) —Cathodic

由图 2 的结果可看出, 3 种材料的阳极极化电流密度随电位的增加而急剧增大, 而阴极极化电流密度随电位的负移, 增大的趋势远小于阳极极化曲线, 即阴极过程进行比较缓慢。故紫铜、Cu-Zr-Al SMA 和 Cu-Zr-Al 合金在模拟宫腔液中的腐蚀控制步骤为阴极去极化。由于实验溶液的 pH 值为 7.2,

因此阴极的电化学反应主要为氧的去极化过程。

紫铜的阳极极化性能虽优于 Cu-Zr-Al SMA 与 Cu-Zr-Al 合金, 但其腐蚀速率却比后者大一个数量级。这是由于铝元素的表面离子化倾向比锌元素的大, 优先在表面形成致密坚固的保护性氧化铝膜^[12], 抑制了氧的阴极去极化过程, 共轭阳极过程受阻, 腐蚀速率降低。

阳极反应为 $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ 。

阴极反应为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ 。

成膜反应为 $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$,

$2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$,

$\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

本实验用的 Cu-Zr-Al SMA 是由 Cu-Zr-Al 合金经热处理而得。参照 Cu-Zr-Al 三元系相图^[13] 可知 Cu-Zr-Al 合金由 $\alpha + \beta$ 两相组成, β 相中锌含量比 α 相中锌含量低很多, β 相电极电位较负, α 相与 β 相构成腐蚀微电池, 恶化了阳极性能。而 Cu-Zr-Al SMA 则为单相组织, 不存在构成腐蚀微电池条件, 阳极性能得到提高。故 Cu-Zr-Al SMA 腐蚀速率低于 Cu-Zr-Al 合金, 自腐蚀电位高于 Cu-Zr-Al 合金(见图 1), 阳极性能优于 Cu-Zr-Al 合金(见图 2)。

宫腔液中除表 1 中所示物质之外, 还含一定的蛋白质。蛋白质的存在对金属腐蚀行为有一定影响。由于金属在体液中的阳极溶解使金属溶入体液, 对人体有一定的毒副、致敏作用, 极大地限制了金属在人体的应用。故本文研究了不同血清白蛋白浓度对试样阳极极化性能的影响, 实验结果如图 3 所示。3 种材料阳极电流密度随着血清白蛋白浓度增加而增大, 说明白蛋白的加入促进了体系的阳极溶解。铜、锌属过渡金属元素, 易与白蛋白-COONH-中的 N、O 络合^[14]。白蛋白作用机理似可解释为, 首先氧原子吸附于金属表面形成较为稳定吸附膜, 然后白蛋白扩散到金属表面, -COONH-中的 N、O 与铜、锌形成络合物而与氧原子竞争吸附, 其空间效应也使氧吸附受阻, 接着金属络合物迁移到溶液中, 使金属溶解, 留下的缺陷点又成为吸附活性点。上述过程反复进行, 白蛋白破坏了金属表面氧吸附膜, 增强了溶液对合金的侵蚀性。

为了探讨 Cu-Zr-Al SMA 和 Cu-Zr-Al 合金在模拟宫腔液中的腐蚀原因, 对化学浸泡浸出液进行原子吸收光谱分析, 结果列于表 2。由表可知, Cu-Zr-Al SMA 在模拟宫腔液中浸泡 6 个月后溶液中金属元素浓度分别为: Al 3.07 mg/L, Zn 0.66 mg/L, Cu 0.119 mg/L; Cu-Zr-Al 合金的则为 Al 6.35

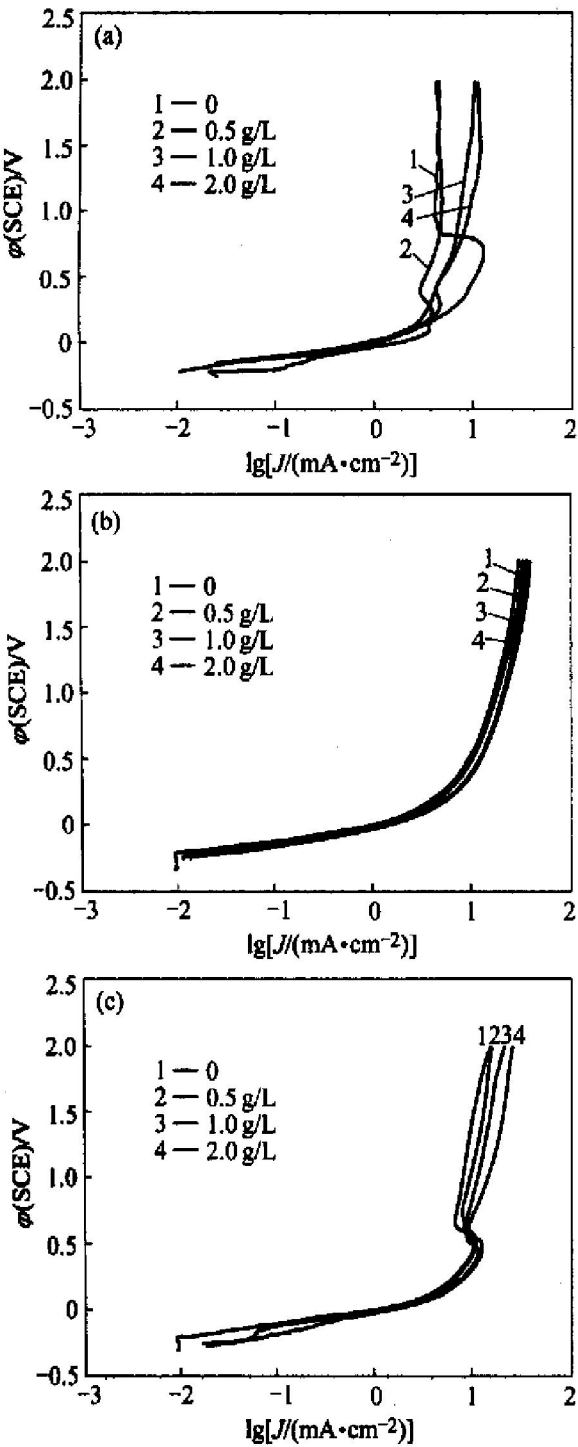


图 3 白蛋白对阳极极化曲线的影响

Fig. 3 Effect of albumin on anodic polarization curves

(a) —Copper; (b) —Cu-Zr-Al alloy;
(c) —Cu-Zr-Al SMA

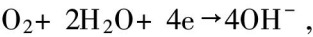
表 2 原子吸收光谱法结果

Table 2 Results of atomic absorption spectrometry (mg/L)

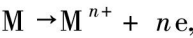
Solution	Cu	Zn	Al
Cu-Zr-Al SMA soak	0.119	0.660	3.070
Cu-Zr-Al alloy soak	0.150	0.707	6.350

mg/L, Zn 0.707 mg/L, Cu 0.150 mg/L。可见, 溶入溶液的主要是较活泼的铝元素。根据实验结果, 可判定 Cu-Zr-Al SMA 和 Cu-Zr-Al 合金在介质中发生脱铝腐蚀。其反应历程为

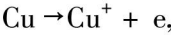
模拟宫腔液中, 阴极反应主要为氧去极化



阳极反应为金属失电子

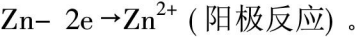
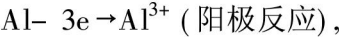


铜先失一个电子生成一价铜离子

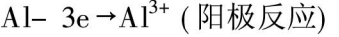
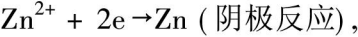


铜的一价离子在溶液中不稳定, 发生歧化反应
$$2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$$

然后, Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 分别得到电子在金属表面沉积, 铝则失去电子溶入溶液, 从而导致了脱铝腐蚀发生。铜沉积过程的阴、阳极反应为



锌沉积过程的阴、阳极反应为



经阳极极化的试样进行 EDAX 能谱分析(图 4), 发现腐蚀表面上有 3 个铜的强特征峰, 氧和氯各有一个弱的特征峰。分析结果表明, Cu 97.41%, O 1.94%, Cl 0.65%。说明 Cl^- 对脱铝过程有一定的促进作用。

Cl^- 在脱铝腐蚀过程中先是破坏合金表面氧化铝膜层, 使铝溶入溶液

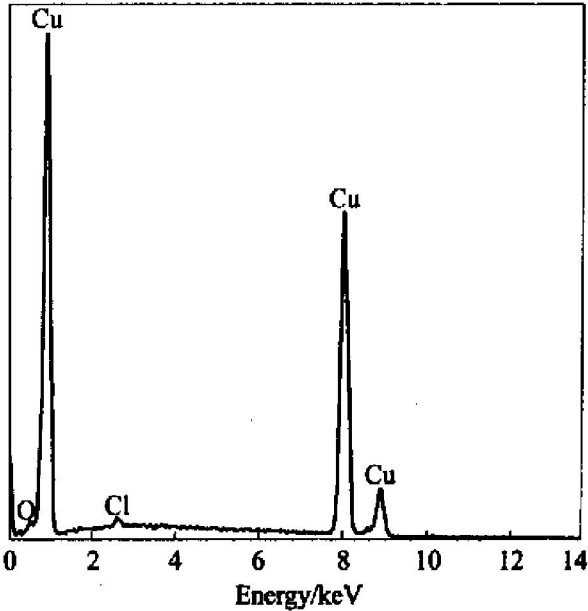
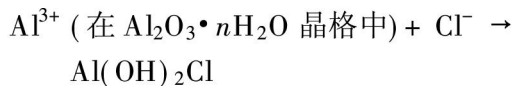
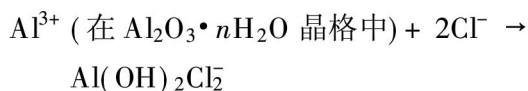


图 4 EDAX 能谱图

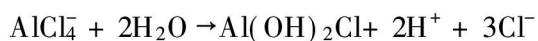
Fig. 4 EDAX spectrum



或



反应结果使氧化铝膜层减薄甚至局部破坏, 而裸露的金属表面直接被 Cl^- 腐蚀, 形成易水解的羟基氯化铝盐, 反应式为



水解过程导致局部区域酸度增加, Cl^- 离子更易富集于此, 加速脱铝腐蚀的进行。

虽然 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 对人体有一定的毒副作用^[15, 16], 从腐蚀速率可知 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 的释放速率较小 ($< 7 \mu\text{g/d}$), 远小于成人铝日均摄入量 $6 \sim 14 \text{ mg/d}$ ^[17], 锌日均摄入量 15 mg/d ^[18], 可以忽略其对人体影响。 Cu-Zr-Al SMA 在人体内腐蚀可能导致局部酸性增强, 加速 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 的释放, 短期内可能会对人体有影响。伴随着氧去极化反应的进行, 氢氧根离子的生成和扩散, 使 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 的释放趋于正常。

据报道, Zn^{2+} 也有一定避孕作用^[19]。铜离子和锌离子是否有协同避孕作用, 未见报道。而且, 铜离子发挥功效的最小浓度也未知^[20]。本文研究发现 Cu-Zr-Al SMA 和 Cu-Zr-Al 合金在模拟宫腔液中耐蚀性能优于紫铜, 但两种铜合金在模拟宫腔液中发生脱铝腐蚀, 可见, 铜基合金在模拟宫腔液中的腐蚀行为及表面改性等方面有待更深入的研究。

3 结论

1) 模拟宫腔液中紫铜、 Cu-Zr-Al SMA 和 Cu-Zr-Al 合金的腐蚀过程受阴极氧去极化控制。

2) Cu-Zr-Al SMA 和 Cu-Zr-Al 合金由于铝的表面离子化倾向比锌的大, 优先形成致密坚固的保护性氧化铝膜, 降低了腐蚀速率。

3) Cu-Zr-Al SMA 和 Cu-Zr-Al 合金发生脱铝腐蚀, Cl^- 参与腐蚀反应历程, 促进脱铝腐蚀的进行。

4) 血清白蛋白中 $-\text{COONH}-$ 的 N、O 与铜、锌形成络合物而与氧原子竞争吸附, 恶化了材料的阳极性能, 使紫铜、 Cu-Zr-Al 合金和 Cu-Zr-Al SMA 的阳极活性电流密度随白蛋白浓度上升而增加。

REFERENCES

- [1] Feninat F E, Laroche G, Fiset M, et al. Shape memory materials for biomedical applications[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2002, 4(3): 91 - 104.
- [2] van Humbeeck J. Non-medical applications of shape memory alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 1999, A273 - 275: 134 - 148.
- [3] 吴廷斌, 姜伯鸿, 漆 (9) NiTi 形状记忆薄膜的应用及进展[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(S2): 6 - 10.
WU Ting-bin, JIANG Bo-hong, QI Xuan. Advancement in application research on NiTi shape memory thin films [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(S2): 6 - 10.
- [4] 孙 珊, 姚康德. 宫内节育器的九十年[J]. *生殖与避孕*, 1992, 12(6): 7 - 11.
SUN Shan, YAO Kang-de. Ninety years of intrauterine device[J]. *Reproduction & Contraception*, 1992, 12(6): 7 - 11.
- [5] Thierry M. Intrauterine contraception: from silver ring to intrauterine contraceptive implant[J]. *European Journal of Obstetrics & Gynecology and Reproductive Biology*, 2000, 90: 145 - 152.
- [6] Orlans F B. Copper IUDs: a review of the literature[J]. *Contraception*, 1974, 10: 543 - 559.
- [7] Zipper J, Medel M, Pastene L, et al. Four years experience with the Cu-7 200 device endouterine copper in fertility control[J]. *Contraception*, 1976, 13: 7 - 15.
- [8] 张承典, 徐乃欣, 陆菊芳, 等. 模拟宫腔液中铜腐蚀行为的研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1995, 15(4): 261 - 266.
ZHANG Cheng-dian, XU Nai-xin, LU Ju-fang, et al. An investigation on corrosion behaviour of copper in simulated uterine fluid[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 1995, 15(4): 261 - 266.
- [9] 张承典, 徐乃欣, 陆菊芳, 等. 用电化学方法研究 IUD 在人工配置液中铜的腐蚀[J]. *生殖与避孕*, 1995, 15(1): 28 - 32.
ZHANG Cheng-dian, XU Nai-xin, LU Ju-fang, et al. An investigation of copper corrosion of IUD in artificial uterine fluid by electrochemical method[J]. *Reproduction & Contraception*, 1995, 15(1): 28 - 32.
- [10] XUE Hua-shi, XU Nai-xin, ZHANG Cheng-dian. Corrosion behavior of copper in a copper bearing intrauterine device in the presence of indomethacin[J]. *Contraception*, 1998, 57: 49 - 53.
- [11] 张承典, 徐乃欣, 杨秉炎. 含铜宫内节育器中铜的腐

- 蚀[J]. 生殖与避孕, 1994, 14(3): 163 - 168.
- ZHANG Cheng-dian, XU Nai-xin, YANG Bing-yan. Corrosion of copper in copper-bearing intrauterine device [J]. Reproduction & Contraception, 1994, 14(3): 163 - 168.
- [12] 田荣璋, 王祝堂. 铜合金及其加工手册[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002. 225 - 226.
- TIAN Rong-zhang, WANG Zhutang. Copper Alloys and Its Machining Manual [M]. Changsha: Central South University Press, 2002. 225 - 226.
- [13] 黄泽铨. 功能材料及其应用手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991. 385.
- HUANG Ze-xian. Functional Materials and Its Application Manual [M]. Beijing: Engineering Industry Press, 1991. 385.
- [14] Clark G C F, Williams D F. The effects of proteins on metallic corrosion [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1982, 16: 125 - 134.
- [15] 阮建明, Grant M H, 黄伯云. 金属毒性研究(I) [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(6): 960 - 965.
- RUAN Jian-ming, Grant M H, HUANG Bai-yun. Approach of metal cytotoxicity (I) [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(6): 960 - 965.
- [16] 顾汉卿, 徐国风. 生物医学材料学[M]. 天津: 天津科技翻译出版公司, 1993. 356.
- GU Han-qing, XU Guo-feng. Biomedical Materials [M]. Tianjin: Tianjin Scientific Translation Publish Corporation, 1993. 356.
- [17] 王 劲. 铝的生物学作用研究概况[J]. 卫生研究, 2002, 31(4): 320 - 322.
- WANG Jin. Current researches on biological effect of aluminum [J]. Journal of Hygiene Research, 2002, 31(4): 320 - 322.
- [18] 李晓文, 杨光凡, 林 茜. 长沙地区女教工更年期健康与营养状况分析研究[J]. 湖南轻工业高等专科学校学报, 2001, 3(1): 11 - 13.
- LI Xiao-wen, YANG Guang-fan, LIN Xi. Investigation of healthy and nutrient condition of female teacher in partial school of Changsha [J]. Journal of Hunan Light Industry College, 2001, 3(1): 11 - 13.
- [19] 朱文华, 陶 梅. 锌离子对离体人精子的制动作用 [J]. 生殖与避孕, 1991, 11(3): 73 - 74.
- ZHU Wen-hua, TAO Mei. Braking action of zinc ion on exosmotic human germ cell [J]. Reproduction & Contraception, 1991, 11(3): 73 - 74.
- [20] Mora N, Cano E, Mora E M, et al. Influence of pH and oxygen on copper corrosion in simulated uterine fluid [J]. Biomaterials, 2002, 23: 667 - 671.
- (编辑 何学锋)