

[文章编号] 1004- 0609(2001)01- 0107- 04

模拟体液中纯钛及 Ti6Al4V 合金的腐蚀行为^①

郭 亮, 梁成浩, 隋洪艳

(大连理工大学 化工学院, 大连 116012)

[摘 要] 采用电化学测试技术研究了人体医用金属材料工业纯钛和 Ti6Al4V 合金在人工模拟体液中的腐蚀行为。结果表明, 阳极极化后两种合金均未发现点蚀, 工业纯钛的维钝电流密度小于 Ti6Al4V 合金, 前者的阳极极化性能优于后者。Ti6Al4V 合金缝隙试样在阳极电位超过+ 2 000 mV(vs SCE)后, 电流开始急剧增大, 发生了缝隙腐蚀; 通过电子探针分析发现, 在缝隙内 Al 和 V 两种元素发生活性溶解。工业纯钛在电位达到+ 4 000 mV(vs SCE)时仍没有发生缝隙腐蚀。

[关键词] 人体医用金属材料; 工业纯钛; Ti6Al4V 合金; 腐蚀行为

[中图分类号] TG 174. 2

[文献标识码] A

20 世纪 40 年代末, 工业纯钛(Commercially Pure Titanium, 以下简称为 CPTi)和 Ti6Al4V 合金以其优越的耐蚀性能、密度小和弹性模量低等特点被广泛地应用于航空工业。之后, 被作为人体植入材料大量应用于矫形外科、骨骼置换和各种关节的修复及口腔种植等外科手术中^[1, 2]。但是, 其硬度小、耐磨性差等缺点使 CPTi 的应用受到限制^[3]。Ti6Al4V 合金由于合金元素 Al 和 V 的加入, 使其力学性能得到提高^[4], 其在生物医学领域中的应用受到人们的重视。然而, 目前发现植入人体的 Ti6Al4V 合金存在有毒合金元素溶解, 引起生理危害等问题。因此, 针对人体医用这一特殊环境下植入材料腐蚀过程的研究具有一定的现实意义。本文作者采用电化学测试技术研究了 CPTi 和 Ti6Al4V 合金在人工模拟体液中的腐蚀行为, 以便为外科手术临床应用提供依据。

1 实验方法

1.1 实验材料

实验用 CPTi 和 Ti6Al4V 合金的化学成分列于表 1。试样经水磨砂纸打磨至 1000[#], 无水乙醇脱脂, 冲洗干燥后, 待用。

1.2 实验介质

本实验所用介质为 Ringer's 人工模拟体液^[5], 配方如下: NaCl 8.5 g+ KCl 0.2 g+ CaCl₂ 0.2 g+

表 1 材料的化学成分(质量分数, %)

Table 1 Chemical composition of specimens
(mass fraction, %)

Materials	C	Si	Fe	Al	V
CPTi	0.001	-	0.03	-	-
Ti6Al4V	0.004	0.16	0.23	6.45	3.81

Materials	Ti	N	O	H
CPTi	Bal.	0.024	0.15	0.014
Ti6Al4V	Bal.	0.004	0.13	0.012

NaHCO₃ 0.2 g+ H₂O 1 L。用 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH= 7.2, 温度控制在(37±1)℃。

1.3 电化学测试

采用三电极体系进行电化学测试, 参比电极是饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极是 Pt 电极, 试样为工作电极。自由表面试样的工作面积为 10 mm×10 mm, 其它部分用硅胶涂覆; 缝隙试样由金属/PTFE 组成, 工作面积为 10 mm×20 mm, 其结构如图 1 所示。将试样浸入溶液, 稳定 30 min 后开始极化, 电位扫描速度为 30 mV/min。用 JCSA-733 型电子探针分析缝隙试样表面的元素分布。

2 结果与讨论

图 2 示出在 Ringer's 溶液中自由表面的 CPTi 和 Ti6Al4V 合金的自腐蚀电位随时间变化关系曲线。可以看出, 自腐蚀电位随时间的延长而缓缓正

① [基金项目] 辽宁省科学技术基金资助项目(972210)

[收稿日期] 2000- 04- 17; [修订日期] 2000- 07- 10

[作者简介] 郭 亮(1975-), 男, 硕士研究生。

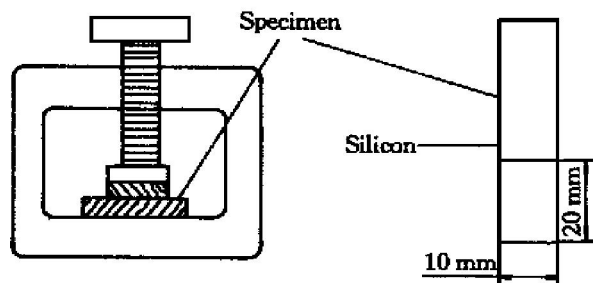


图1 缝隙试样结构图

Fig. 1 Crevice sample structure

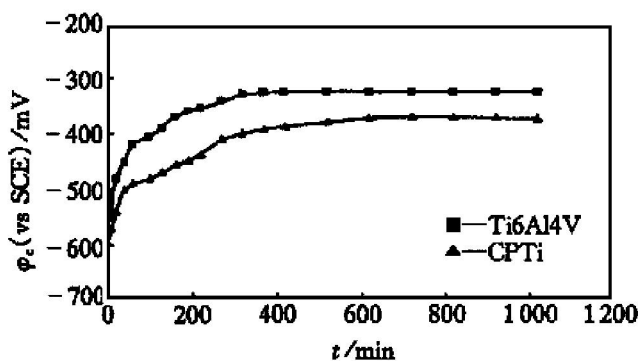


图2 Ringer's 溶液中 CPTi 和 Ti6Al4V 合金的自腐蚀电位曲线

Fig. 2 Corrosion potential vs time of CPTi and Ti6Al4V in Ringer's solution

移, 400 min 以后趋于稳定; 稳定后 Ti6Al4V 合金的自腐蚀电位正于 CPTi 的, 说明前者的热力学稳定性优于后者。这是由于合金元素 Al 使钛金属的表面电位正移所致。

Ringer's 溶液中自由表面的 CPTi 和 Ti6Al4V 合金的极化曲线示于图 3。极化后试样表面均未发现点蚀。由阳极极化曲线可知, 两种合金均处于钝态, 在电位低于 +3 500 mV 的区间内, CPTi 和 Ti6Al4V 合金的阳极电流密度均小于 10^{-4} A/cm², 两者的维钝电流密度分别为 10^{-6} A/cm² 和 3×10^{-6} A/cm²。当阳极极化电位超过 +3 000 mV 和 +2 500 mV 后, CPTi 和 Ti6Al4V 合金的阳极电流密度开始增大。这说明前者的阳极性能优于后者。这一点与 Sohmura 的研究结果一致^[6]。由阴极极化曲线可知, Ti6Al4V 合金的电流密度小于 CPTi, 说明在 Ti6Al4V 合金电极表面的阴极反应受到抑制。

图 4 示出在 Ringer's 溶液中 CPTi/PTFE 和 Ti6Al4V/PTFE 缝隙试样的阳极极化曲线。极化后观察试样表面, 发现 Ti6Al4V 合金表面缝隙区出现明显蚀点, 而 CPTi 表面没有腐蚀的痕迹。由极化曲线亦可知, 在电极电位小于 +4 000 mV 时, CPTi 的阳极电流密度未达到 10^{-4} A/cm², 而 Ti6Al4V 合金在电位超过 +2 000 mV 后, 电流开始急剧增

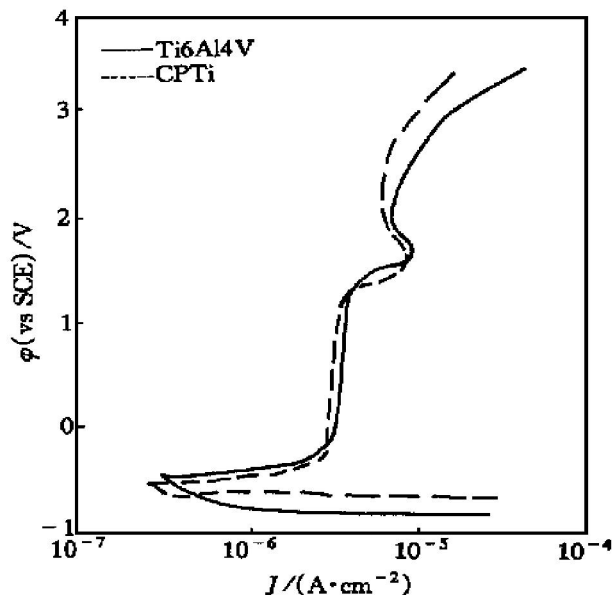


图3 Ringer's 溶液中 CPTi 和 Ti6Al4V 合金的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of CPTi and Ti6Al4V in Ringer's solution

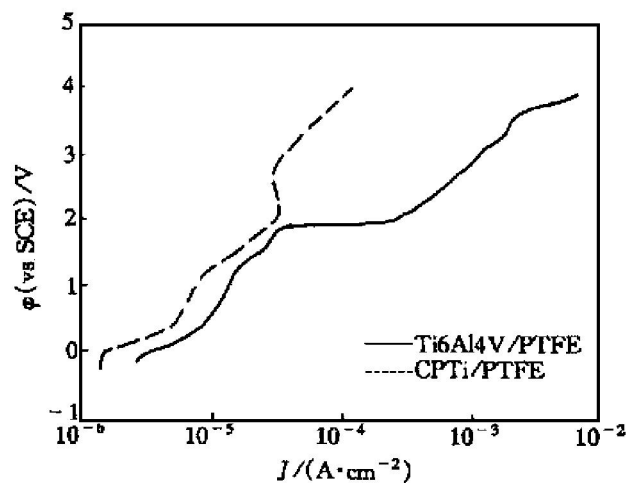


图4 Ringer's 溶液中 CPTi/PTFE 和 Ti6Al4V/PTFE 缝隙试样的阳极极化曲线

Fig. 4 Anodic polarization curves of CPTi/PTFE and Ti6Al4V/PTFE crevice sample in Ringer's solution

大, 超过了 10^{-3} A/cm²。

由图 3 和图 4 可知, CPTi 的阳极极化和耐缝隙腐蚀性能均优于 Ti6Al4V 合金。这主要是由于合金元素 Al 和 V 的影响, 使钛的腐蚀敏感性增加。Al 和 V 的加入分别促进 α 相和 β 相的形成^[7], 在 Ti6Al4V 合金中 β 相占 10% 以上, 呈 α+β 双相, 而 CPTi 是单一 α 相金属。Ti6Al4V 合金中体心立方的 β 相提高了合金的弹性模量和抗拉强度等力学性能, 但由于存在不同的相区, 相与相之间的热力学稳定性存在差异, 易构成腐蚀微电池, 引发局

部的阳极反应, 释放金属离子。另外, Al 和 V 可能是局部腐蚀发生的活性点。

图 5 是 Ti6Al4V 合金缝隙腐蚀后金属表面合金元素的电子探针分析结果。由图可知, Ti 在测试区域内浓度变化较小, 说明其溶解较少。而 Al 和 V 的衍射峰值波动较大, 可见 Al 和 V 发生溶解, 尤其是在缝隙区其变化更大。这是由于缝隙内溶液滞留, 溶解的 Al^{3+} 和 V^{5+} 离子发生迁移和电沉积引起的。所以, Ti6Al4V 合金较 CPTi 容易发生腐蚀。Al 和 V 离子对人体具有毒性, 尤其是 Al 离子有致癌和致畸的可能^[8]。加之, Al 使钛表面电位正移, 在与血液接触的环境中会导致纤维蛋白的沉积而形成血栓^[9]。所以, 作为长期植入人体的金属材料, 尽管其腐蚀率极低, 但释放的有毒金属离子的积累, 将降低材料使用的安全性和可靠性。因此, 目前以生物相容性较好的 Zr, Nb, Mo, Fe, Ta 等合金元素替代 Al 和 V, 开发具有耐蚀、力学性能好和优良生物相容性的 β 相钛医用合金材料, 如 Ti15Zr4Nb2Ta, Ti6Zr12Mo2Fe 等^[10]。

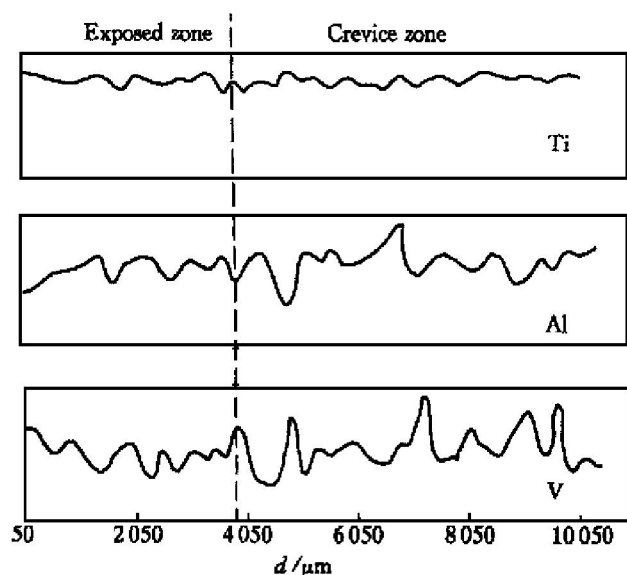


图 5 缝隙腐蚀后 Ti6Al4V 合金表面电子探针分析结果

Fig. 5 EPMA result of Ti6Al4V after crevice corrosion

3 结论

1) 在 Ringer's 溶液中, 自由表面的 Ti6Al4V 合金的自腐蚀电位正于 CPTi 的。CPTi 和 Ti6Al4V 合金试样阳极极化后表面均未发现点蚀, 但 CPTi

的阳极极化性能优于 Ti6Al4V 合金。

2) Ti6Al4V 合金的缝隙试样在阳极电位超过 + 2000 mV 后, 电流密度开始急剧增大, 发生了缝隙腐蚀, 而 CPTi 在 4000 mV 以内没有发生缝隙腐蚀。

3) Ti6Al4V 合金缝隙腐蚀后金属表面合金元素的电子探针分析结果表明, Ti 在测试区域内的浓度变化较小, 说明其溶解较少; 而 Al 和 V 在缝隙区的衍射峰值波动较大, 说明发生活性溶解。

[REFERENCES]

- [1] Farthing T W. Application of titanium and titanium alloys [A]. Ti and Ti Alloys Science and Technology Fifth Conference [C]. New York, 1984. 39– 54.
- [2] WANG Gu-sheng(王桂生), DAI Jing-yi(戴经一) and DONG Hui(董辉). 钛人工牙根种植体和临床应用 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1996, 6(4): 147– 149.
- [3] Tummier H P and Thull R. Surface properties of titanium and its alloys —mechanical and electrochemical investigation [A]. Ti and Ti Alloys Science and Technology Fifth Conference [C]. New York, 1984. 1335– 1342.
- [4] Okazaki Y, Atsuo I, Yoshimasa I, et al. Effect of alloying elements on mechanical properties of titanium alloys for medical implants [J]. J Japan Inst Metals, 1993, 57(3): 332– 337.
- [5] MOU Zhan-qi(牟战旗) and LIANG Cheng-hao(梁成浩). 不同模拟体液及 pH 值变化对人体用金属生物材料耐蚀性能的影响 [J]. J of Chinese Soc for Corr And Prot(中国腐蚀与防护学报), 1998, 18(2): 126– 130.
- [6] Sohmura T and Ota M. Evaluation of corrosion resistance for Ti-based alloy by anodic polarization [J]. Jpn J Dent Mater 7, Special Issue, 11: 26– 27.
- [7] Okazaki Y, Atsuo I, Tetsuya T, et al. Effect of alloying elements on anodic polarization properties of titanium alloys for medical implants in acid solutions [J]. J Japan Inst Metals, 1993, 57(3): 338– 346.
- [8] Hitoshi H and Takayuki Y. Corrosion of metallic biomaterials [J]. Japan Boshiku Gijutsu, 1989, 38(6): 333– 339.
- [9] ZHU Zu-fang(朱祖芳). Corrosion Resistance and Application of Nonferrous Metals(有色金属的耐蚀性及其应用) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995. 128 – 129.
- [10] Titanium Association. Titanium Machining Technology [M]. Tokyo: Nikan Industry Shinbunshya, 1992. 12.

Corrosion behavior of commercially pure Ti and Ti6Al4V alloy in artificial body fluid

GUO Liang, LIANG Cheng-hao, SUI Hong-yan
(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology,
Dalian 116012, P. R. China)

[Abstract] The corrosion behavior of surgery medical materials commercially pure Ti (abridged as CPTi) and Ti6Al4V alloy in Ringer's artificial body fluid was studied with electrochemical methods. The results show that no pitting corrosion is found on these two alloys. The passivation current density of CPTi is lower than that of Ti6Al4V, which indicates that the former's anodic polarization capacity is better than the latter's. With the polarization potential over than 2000mV (vs SCE), the crevice corrosion happens on Ti6Al4V alloy sample. However that is not found on CPTi sample when the potential is 4000mV (vs SCE). The EPMA analysis of Ti6Al4V alloy crevice corrosive sample shows that Al and V actively dissolve, then migrate and electrically deposit.

[Key words] surgery medical materials; commercial pure Ti; Ti6Al4V alloy; corrosion behavior

(编辑 袁赛前)