

磷酸盐缓冲溶液中 Ti-24Nb-4Zr-8Sn 合金的电化学腐蚀行为

白 芸¹, 李述军¹, 郝玉琳¹, 杨 锐¹, 郭正晓²

(1. 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;
2. 伦敦大学学院 化学学院, 伦敦 WC1H 0AJ)

摘要: 采用开路电位测量、动电位极化曲线测量等方法研究医用 β 钛合金 Ti-24Nb-4Zr-8Sn 在模拟人体体液中的电化学腐蚀行为, 计算该合金在模拟人体体液中的腐蚀电位(φ_{corr})、孔蚀电位(φ_{pit})、腐蚀电流(I_{corr})及钝化电流(I_{pass})等一系列电化学参数, 并与纯钛和 Ti-6Al-4V 合金进行比较。结果表明: 与纯钛和 Ti-6Al-4V 合金相比, 模拟人体体液中 Ti-24Nb-4Zr-8Sn 合金能够迅速形成保护性氧化膜, 其极化曲线具有更为广阔的钝化电位区间, 钝化膜状态最为稳定, 腐蚀电位(φ_{corr})和孔蚀电位(φ_{pit})都较大, 腐蚀电流(I_{corr})较小, 但钝化电流(I_{pass})最大, 加工过程中的表面缺陷成为腐蚀的活性位置。

关键词: Ti-24Nb-4Zr-8Sn 合金; 磷酸盐缓冲溶液; 腐蚀行为; 开路电位; 极化曲线

中图分类号: TG 146.2⁺³ 文献标志码: A

Electrochemical corrosion behavior of Ti-24Nb-4Zr-8Sn in phosphate buffer saline solutions

BAI Yun¹, LI Shu-jun¹, HAO Yu-lin¹, YANG Rui¹, GUO Zheng-xiao²

(1. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;
2. Department of Chemistry, University College London, London WC1H 0AJ U.K.)

Abstract: The electrochemical corrosion behavior of Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy in phosphate buffer saline (PBS) solutions was investigated by studying open-circuit potential and potentiodynamic polarization curve. The corrosion potential (φ_{corr}), pitting potential (φ_{pit}), corrosion rate (I_{corr}) and passive current density (I_{pass}) were also evaluated and compared with those of purity titanium and Ti-6Al-4V alloy. The results show that the oxide film forms on Ti-24Nb-4Zr-8Sn quickly once it is put into PBS. The passivation region of this alloy in PBS is more extensive than that of pure titanium and Ti-6Al-4V alloy and its passivation-film is most stable. It shows higher φ_{corr} and φ_{pit} and lower I_{corr} values compared to another two materials, but its I_{pass} is the highest. Pre-existed surface defects on Ti-24Nb-4Zr-8Sn might be the preferred locations for corrosion.

Key words: Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy; phosphate buffer saline solutions; corrosion behavior; open-circuit potential; polarization curve

钛及其合金由于具有较低的密度、良好的耐蚀性能、高比强度、接近于人骨的弹性模量以及良好的生物相容性而在作为医用植入材料方面显示出越来越大的优越性^[1-2]。目前, 除纯钛(CP Ti)外, 临床应用最为广泛的钛合金为 Ti6Al4V(TC4)^[3-4], 但该合金中含有

有毒元素 V^[5], 且其弹性模量远高于人骨的, 易于造成金属植入物的松动。Ti-24Nb-4Zr-8Sn(Ti2448)合金是国内新近研制的一种医用 β 钛合金, 它具有与人骨组织相近的弹性模量, 强度高, 不含有毒元素, 非常适合用作医学植入材料^[6-7]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50631030; 50901080); 辽宁省自然科学基金资助项目(20092075)

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

动物试验及临床应用中都发现钛植入假体周围的组织出现黑化现象, 原因是钛及合金元素腐蚀溶解, 在周围组织中产生浓集, 使细胞变性。一方面导致腐蚀产物进入人体, 引起严重的生理危害, 如组织毒化、细胞畸变等; 另一方面造成植入假体的松脱、早期断裂等失效行为。人体是一个极其复杂、特殊的生理环境。植入的钛合金生物材料要长期与体液、酶、细胞、自由基、有机大分子等接触, 而且这些接触物随着人体生理条件的改变而随时发生变化, 血液的流动、pH 大小、活性阴离子、富氧缺氮的环境以及多种蛋白质酶的作用对材料的耐蚀性影响都很大。因此, 研究植入材料在人体体液的腐蚀行为至关重要。

本文作者采用模拟人体体液(PBS)作为腐蚀介质, 在体外模拟生物环境, 对 Ti2448 合金的电化学腐蚀行为进行研究, 并与 CP Ti 和 TC4 合金进行比较。

1 实验

1.1 实验材料

以纯度为 99.6% 的海绵 Ti、99.25% 的 Nb 肩、99.4% 的海绵 Zr 和 TiSn 中间合金为原料, 利用真空自耗电弧炉 3 次熔炼制备 Ti2448 合金铸锭, 将铸锭在 850 °C 条件下热锻成板坯。然后将板坯在 750 °C 热处理 1 h, 空冷。将热处理后的材料切割成尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm 的块状样品。将导线连接到 Ti2448 合金样品上, 工作面外其余部分均用环氧树脂密封, 工作面的面积为 1 cm², 并确保导线不会与腐蚀液接触。样品在预磨机上用 SiC 砂纸逐级打磨, 最后打磨到 2000#, 然后抛光至表面光亮, 分别用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗, 冷风吹干后放入干燥器备用。CP Ti 和 TC4 合金样品同样制成尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm 的块状, 封壤后按上述过程逐级打磨, 抛光、清洗备用。

1.2 实验试剂

PBS 的组成为 NaCl 8.0 g, KCl 0.2 g, Na₂HPO₄·12H₂O 2.9 g, KH₂PO₄ 0.2 g, 蒸馏水 1 L, 用 HCl 和 NaOH 溶液将 pH 调节为 7.4。电解质自然充气, 保持实验温度为 37 °C。

1.3 实验方法

采用 2273 型恒电位仪(EG&G PAR)测定试样电化学腐蚀性能, 电解池为三电极系统, 试样为工作电极, 金属铂片做辅助电极(面积大于工作电极), 饱和 KCl

甘汞电极(SCE)为参比电极, 将试样放入电解池内稳定 1 h, 每次测量均更换新的工作电极。

从试样放入电解池中开始开路电位测量, 监测 60 ks; 极化曲线测量以 0.667 mV/s 的扫描速率从 -1.0 V (vs OCP) 到 3.0 V (vs SCE); 采用 SEM(Hitachi-3400N 型) 观察腐蚀后的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 开路电位的测量

Ti2448 合金、CP Ti 和 TC4 这 3 种材料在 PBS 中的开路电位随时间的变化曲线如图 1 所示。从图 1 可以看出: Ti2448 合金进入到 PBS 溶液中后电位迅速升高, 随后略有降低, 当时间达到 5 000 s 时, 最终稳定在 -160 mV; CP Ti 同样经历一个电位随时间快速增加的过程, 之后很快(1 100 s) 稳定在 -170 mV; 而 TC4 合金的开路电位先经历一个微小的降低过程后, 也快速升高, 当时间达到 5 900 s 时, 最后稳定在 -210 mV。因此, Ti2448 的开路电位略高于 CP Ti 和 TC4 的。

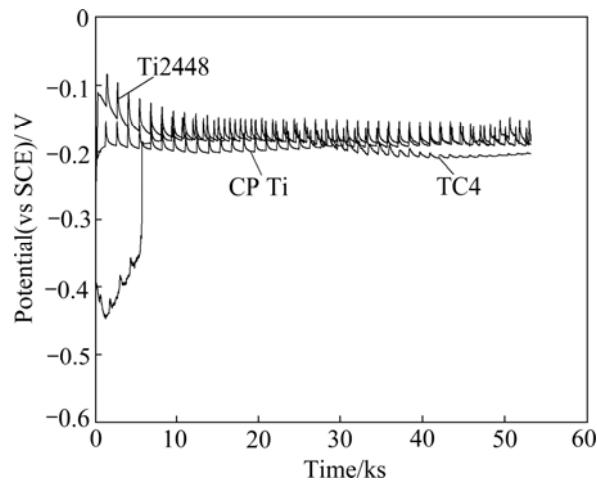


图 1 3 种材料在 37 °C 充气的 PBS 溶液中开路电位随时间的变化曲线

Fig.1 Open-circuit electrode potential as function of time for three materials in aerated PBS at 37 °C

在自然充气介质中, 开路电位是阳极极化曲线与阴极(吸氧反应)极化曲线的交点电位^[8], 随着时间的增加, 钝化膜越来越厚, 随之保护性增强, 这时阴阳极极化曲线的交点位置也随着进入钝化区间而正移, 当钝化膜的保护作用达到极限位置时, 自腐蚀电位就达到稳定值。由此可以判断 Ti2448 与 CP Ti 在 PBS 溶液中氧化膜的生成速度相当, 且要比 TC4 合金的快, 由

于氧化膜生成的持续时间要长，所以达到最大保护状态的稳定自腐蚀电位也略高于 TC4 合金的。

2.2 动电位极化曲线的测量

图 2 给出了 3 种材料在 37 °C 自然充气的 PBS 溶液中的动电位极化曲线，从图 2 中可以看出，3 种材料在 PBS 溶液中都表现出明显的活化—钝化行为。Ti2448 合金的电流密度随着电位从 -430 mV 变化到 -118 mV 而迅速增加，此时达到 $3.930 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，并且这一数值一直维持不变，直到电位达到 1.072 V，也就是点蚀电位 φ_{pit} ，预示合金进入到钝化状态。随后，在 1.072~1.559 V 内，电流密度再次随着电位的增大而增加，当电位达到 1.559 V 以后，Ti2448 合金进入到第二次钝化过程，这时的钝化电流为 $5.96 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，并且这种钝化状态一直持续到扫描结束的 3.0 V，同时，可以看到，两个电流密度随电位增大而增加的区间其直线段的斜率有所不同。从 CP Ti 和 TC4 合金在上述溶液中的腐蚀行为来看，两者进入到一次钝化区间的电位都要比 Ti2448 的更高一些，分别是 -61 mV 和 -86 mV，它们的 φ_{pit} 分别为 523 mV 和 506 mV；它们处于一次钝化区间的电流密度也要比 Ti2448 更小一些，分别是 $2.179 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $1.898 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

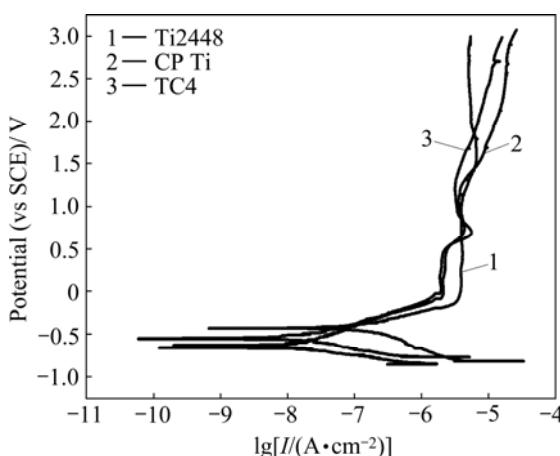


图 2 3 种材料在 37 °C 充气的 PBS 溶液中的动电位极化曲线

Fig.2 Polarization curves for three materials in aerated PBS at 37 °C

表 1 所列为由极化曲线计算出的电化学腐蚀参数。腐蚀电位(φ_{corr})由高到低的顺序是 Ti2448, CP Ti, TC4; 腐蚀电流(I_{corr})由大到小的顺序是 TC4, CP Ti, Ti2448。

自腐蚀电位是腐蚀体系不受外加极化条件下的稳定电位，这一参数反映材料的热力学特性和电极的表

表 1 3 种合金在 37 °C 自然充气的 PBS 溶液中电化学腐蚀参数

Table 1 Corrosion parameters of three materials in aerated PBS at 37 °C

Alloy	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\varphi_{\text{corr}}/\text{V}$	$I_{\text{pass}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\varphi_{\text{pit}}/\text{V}$
TC4	1.555	-0.597	1.905	0.506
CP Ti	1.148	-0.533	2.098	0.523
Ti2448	0.499	-0.452	3.783	1.072

面状态^[9]。根据热力学原理， φ_{corr} 越低，腐蚀倾向越大， φ_{corr} 越高，腐蚀倾向越小。所以，从这一角度而言，Ti2448、CP Ti 和 TC4 合金在 PBS 溶液中的腐蚀倾向以 TC4 最大，Ti2448 最小。但腐蚀倾向问题属于热力学范畴，只是说明腐蚀发生的难易程度，衡量材料在介质中的反应速率要看实际发生反应的 I_{corr} 的大小，也就是动力学意义上的速度， I_{corr} 大则说明腐蚀反应速度快，程度深，所以从 I_{corr} 的角度判断，在 3 种材料中，Ti2448 的腐蚀速度最小，应该是由于加入了能够提高基体耐蚀性能的元素 Nb 和 Zr。

评价一个腐蚀体系的钝化行为，可以从两个角度考虑：1) 是否容易进入钝化状态即是否容易从活化状态转变为钝化状态，而判断这一行为要看两个参数，一个是钝化电流密度(I_{pass})的大小，另一个是进入钝化状态电位的高低；2) 钝化状态是否稳定，要看维持钝化状态的电位区间即发生点蚀的电位(φ_{pit})距离进入钝化区间电位的差值是否大，这一数值越大，钝化状态的稳定性越高，钝化膜越不容易遭到破坏^[10]。在 PBS 溶液中，Ti2448、CP Ti 和 TC4 合金从活化状态进入到一次钝化状态的电位值分别为 -118、-61 和 -86 mV，Ti2448 的电位值最接近于 φ_{corr} ，它比另外两种材料更容易从活化状态进入到钝化状态，而处于钝化状态的 3 种材料的电流密度 I_{pass} 分别为 3.930 、 2.179 和 $1.898 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，Ti2448 的 I_{pass} 要略高于后两者的。MAAN 等^[11]研究表明， I_{pass} 的大小与材料表面钝化膜的孔隙度有关，这一数值越大表示材料的比表面积越大，那么它的生物相容性也就越高，因此，Ti2448 的 I_{pass} 虽然略高，但更适合应用于生物体植入材料。3 种材料 φ_{pit} 与进入钝化区间的电位差值的大小分别为 1.296、0.589 和 0.592 V，所以，Ti2448 的钝化电位区间要远大于另外两种材料的，因而，该材料的钝化状态最为稳定，再次从钝化状态转化为活化状态相对困难。

2.3 Ti2448 腐蚀形貌的观察

图 3 所示为 Ti2448 在 37 °C 自然充气的 PBS 溶液

中动电位极化后的腐蚀表面形貌。从图3可以观察到, 腐蚀后的表面有个别孔蚀现象发生, 而且腐蚀迹象多出现在加工过程中留下的表面缺陷上, HUANG 等^[12]的实验也表明, 加工过程中形成的表面缺陷确实会成为腐蚀优先发生的活性点。所以, 在实际的植入应用过程中, 对材料的表面要求异常严格。

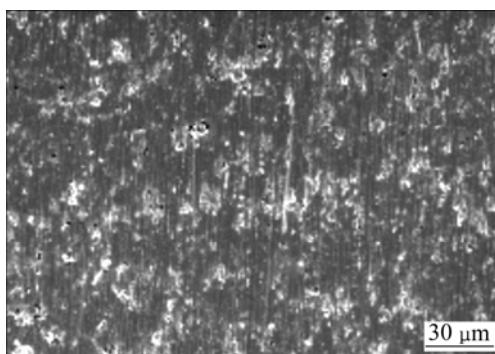


图3 Ti2448 在 37 °C 自然充气的 PBS 溶液中动电位极化后的腐蚀表面形貌

Fig.3 Corrosion morphology of Ti2448 after potentiodynamic polarization in aerated PBS at 37 °C

3 结论

1) 在 PBS 溶液中, Ti2448 合金的开路电位随着时间迅速升高, 最后稳定在 -160 mV, 这表明其表面迅速生成保护性氧化膜。

2) 与 CP Ti 和 TC4 相比, 在 PBS 溶液中, Ti2448 具有更为广阔的钝化电位区间, 钝化膜状态最为稳定, 腐蚀电位(φ_{corr})和孔蚀电位(φ_{pit})都较大, 腐蚀电流(I_{corr})较小, 但钝化电流(I_{pass})最大。

3) 腐蚀后 Ti2448 的表面有孔蚀发生, 加工过程中的表面缺陷是腐蚀优先出现的活性位置。

REFERENCES

- [1] OHKUBO C, OHKUBO C, SHIMURA I, AOKI T, HANATANI S, HOSOI T, HATTORI M, ODA Y, OKA T. Wear resistance of experimental Ti-Cu alloy [J]. *Biomaterials*, 2003, 24(20): 3377–3381.
- [2] VANNOORT R. The implant material of today [J]. *Journal of Materials Science*, 1987, 22(11): 3801–3811.
- [3] LONG M, RACK H J. Titanium alloys in total joint replacement —A materials science perspective [J]. *Biomaterials*, 1998, 19(18): 1621–1639.
- [4] 于振涛, 周廉, 贺心杰, 罗丽娟, 牛金龙, 袁思波, 张亚峰, 皇甫强, 刘少辉. 人体硬组织修复和替代用钛合金材料的开发与应用 [J]. *功能材料*, 2006, 37(6): 664–670.
YU Zhen-tao, ZHOU Lian, HE Xin-jie, LUO Li-juan, NIU Jin-long, YUAN Si-bo, ZHANG YA-feng, HUANG Fu-qiang, LIU Shao-hui. Development and application on Ti alloy material used in human hard tissue [J]. *Journal of Functional Materials*, 2006, 37(6): 664–670.
- [5] 张新平, 于思荣, 何镇明. 牙科用钛合金研究现状 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(12): 1243–1250.
ZHANG Xin-ping, YU Si-rong, HE Zhen-ming. The present status of study of Ti alloy for dentistry [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, 33(12): 1243–1250.
- [6] HAO Yu-lin, LI Shu-jun, SUN Su-ying, ZHENG Cai-yun, HU Qing-miao, YANG Rui. Super-elastic titanium alloy with unstable plastic deformation [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87: 91–93.
- [7] 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(12): 277–286.
- [8] LAVOS-VALERETO I C, COSTA I, WOLYNCEK S. The electro-chemical behaviour of Ti-6Al-7Nb alloy with and without plasma sprayed hydroxyapatite coating in Hank's solution [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2002, 63(5): 664–670.
- [9] 李军. 新型医用钛合金 TZNT 机械性能耐蚀性能及生物相容性能的研究 [D]. 沈阳: 东北大学材料学院, 2002: 56–58.
LI Jun. The research on mechanical properties, corrosion resistance and biocompatibility of a new type TZNT alloy [D]. Shenyang: Northeastern University, School of Materials, 2002: 56–58.
- [10] 宁聪琴, 周玉. 医用钛合金的发展及研究现状 [J]. 材料科学与工艺, 2002, 10(1): 100–111.
NING Cong-qin, ZHOU Yu. Development and research status of biomedical titanium alloys [J]. *Materials Science and Technology*, 2002, 10(1): 100–111.
- [11] MAAN A-K, KENNETH G, FENELON ANNA M, FARRELL T, BRESLIN CARMEL B. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials [J]. *Biomaterials*, 2001, 22(12): 1531–1539.
- [12] HUANG H H, CHIU Y H, LEE T H, WU S C, YANG H W, SU K H, HSU C C. Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities [J]. *Biomaterials*, 2003, 24(20): 3585–3592.

(编辑 刘华森)