

文章编号:1006-3471(2001)02-0210-05

人工体液中 TiNiCu 形状记忆合金的 电 化 学 行 为

梁成浩*, 隋洪艳

(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012)

摘要: 在 Hank's 人工模拟体液中, 对 TiNiCu 形状记忆合金的电化学行为进行了研究. 结果表明, TiNiCu 合金阳极极化时, 于酸性条件下合金的钝化区较窄, 在 100 ~ 150 mV 电位区间出现了阳极活性溶解, 钝化膜受到破坏. pH 的降低和 Cl^- 浓度的升高, 使孔蚀电位负移. 在 Hank's 人工模拟体液中 TiNiCu 合金的电化学性能比 TiNi 形状记忆合金劣, 其原因是 TiNiCu 合金的晶体结构不单一, 造成电化学性质不均一, 构成腐蚀原电池. 加之晶界析出富 Ti 的 Ti_2Ni 析出物成为孔蚀诱发的敏感位置.

关键词: TiNiCu 形状记忆合金; 人工模拟体液; 孔蚀电位

中图分类号: O 646.6

文献标识码: A

TiNiCu 形状记忆合金 (Shape Memory Alloy, 以下简称 SMA) 是在 TiNi 合金的基础上发展的. 用 Cu 替代 Ni 元素, 使合金成本大大降低. 与此同时, 其相变温度变化不大, 具有低的屈服强度, 形状记忆效应十分显著, 已在工业上获得应用, 并有希望用为生物材料. 至今关于 TiNiCu SMA 的形状记忆效应、相变温度及马氏体结构转变等方面已有了大量研究^[1~3], 但应用电化学方法研究的报道较少. 由于金属植入体材料的电化学性能是影响其生物相容性的重要因素. 因此, 开展人工体液环境中的电化学行为研究, 对于金属生物植入材料具有重要的意义. 本文在人工模拟体液中, 对 TiNiCu SMA 的电化学行为进行考察.

1 实验方法

试验材料为 TiNiCu 形状记忆合金, 其化学成分 (wt %) 为 Ti 50 %, Ni 40 % 和 Cu 10 % 合金的逆相变温度为 $A_s = 38$, $A_f = 71$. 同时, 以 TiNi 形状记忆合金作了对比实验. Hank's 人工体液组成为^[4]: NaCl 8.0 g + KCl 0.4 g + CaCl_2 0.14 g + NaHCO_3 0.35 g + $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (葡萄糖) + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1 g + $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.06 g + KH_2PO_4 0.06 g + $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.06 g + 1 L H_2O . 试验温度控制在 37 ± 0.5 .

收稿日期: 2001-01-19; 修订日期: 2001-03-14

* 通讯联系人

基金项目: 辽宁省自然科学基金 (972210) 资助项目

极化曲线测试试样的有效面积为 1 cm^2 , 其余非工作面均用有机硅胶涂封, 将试样浸入溶液中稳定 10 min, 测定其自腐蚀电位, 继之进行阳极和阴极极化, 扫描速度为 20 mV/min , 以饱和甘汞电极 (SCE) 作参考电极, Pt 电极作为辅助电极, 定义为阳极极化曲线电流密度 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 相对应的电位为孔蚀电位 E_b , 并用扫描电镜观察了孔蚀形貌。

2 实验结果与讨论

图 1 示出在 Hank's 溶液中温度对 TiNiCu SMA 阳极极化曲线的影响。由图可见, 阳极极化初期 TiNiCu SMA 呈钝态, 之后在 $100 \sim 150 \text{ mV}$ 电位区间转为活化状态, 伴随着极化电流的急剧增大, 促进了阳极溶解。温度的改变, 虽对钝化电流密度有些影响, 但 E_b 值变化不大。在 37、25 和 20 下, 其孔蚀电位 E_b 分别为 140 mV 、 160 mV 和 150 mV 。试样经阳极极化后, 于扫描电镜下观察到该表面存在明显的蚀孔 (图 2)。蚀坑内凹凸不平, 出现许多白色斑状的 CuNi 和 Ti_2Ni 相析出。

图 3 示出 Hank's 溶液中 pH 值对 TiNiCu SMA 阳极极化曲线的影响。显而易见, 在中性 ($\text{pH} = 0.7$) 和碱性 ($\text{pH} = 0.9$) 环境中 TiNiCu SMA 的钝化电流密度远小于酸性 ($\text{pH} = 5.0$ 和 3.0) 条件下的电流密度, 而其相应的钝化区也拓宽了 1 V 之多。当 pH 值为 3.0 和 5.0 时阳极极化曲线约在 0 V 呈现活化状态, 随着电极电位的增高, 极化电流密度急剧增大。此外, 在中性和碱性条件下, E_b 约为 140 mV , 而 pH 为 5.0 和 3.0 时, E_b 值则分别降至 30 mV 和 20 mV 。这说明, TiNiCu SMA 在中性环境中具有较高的钝性。

图 4 示出 TiNiCu 合金在不同浓度 NaCl 溶液中的阳极极化曲线。图中表明, 随着 Cl^- 浓度的升高, 阳极活性溶解加剧, 极化电流密度增大。NaCl 浓度为 3.5% 、 0.35% 和 0.035% 时, E_b 值分别为 240 mV 、 250 mV 和 440 mV 。即 Cl^- 浓度越高, 孔蚀电位越负。可见 Cl^- 的存在将降低钝化膜的保护性, 加剧了膜

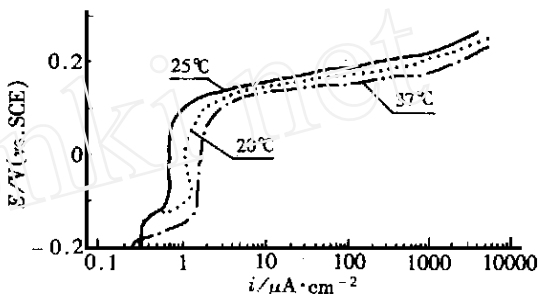


图 1 Hank's 溶液中温度对 TiNiCu SMA 阳极极化曲线的影响 ($\text{pH} = 7.0$)

Fig. 1 Anodic polarization curves of the TiNiCu SMA in Hank's solution ($\text{pH} = 7.0$) at different temperature

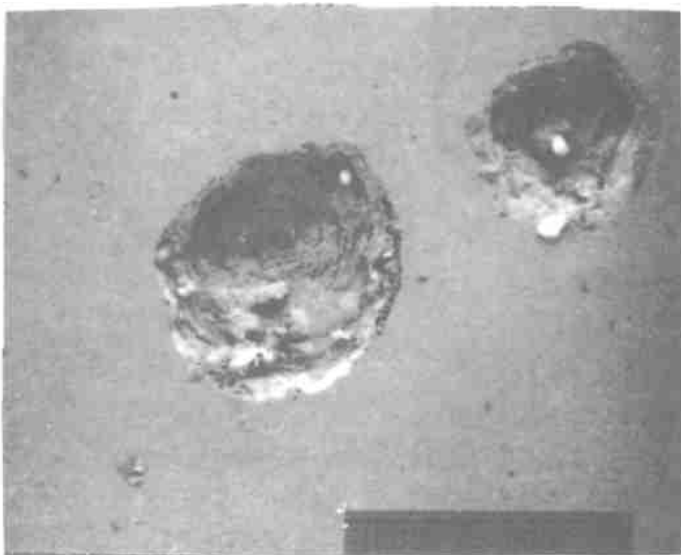


图 2 TiNi SMA 蚀孔的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photograph of pitting on TiNi SMA

的破坏作用.

在恒电位 150 mV 下,两种 SMA 的极化电流随时间变化关系曲线见图 5. 由图可知, TiNiCu SMA 的阳极电流密度明显大于 TiNi SMA. 在该电位下, TiNi SMA 在恒电位 30 min 之内,极化电流密度很小, $1 \mu\text{Acm}^{-2}$ 以下,继之徐徐升高,稳定在 100 Acm^{-2} ,处于钝化状态;然而, TiNiCu SMA 在恒电位初期就处在活性溶解状态,极化电流密度高达约 $1000 \mu\text{Acm}^{-2}$.

通过对 TiNiCu SMA 在 Hank's 溶液中的电化学性能研究,表明温度对合金的耐蚀性能无显著的影响,但 pH 和 Cl^- 浓度的改变影响却较大. 由图 3 和图 4 的结果可知, pH 值降低和 Cl^- 浓度的升高,加剧了阳极活性溶解,合金的 E_b 值有较大的负移,从而使合金的孔蚀敏感性增强. Hank's 溶液是一种近似于人体液环境的腐蚀介质,所以尽管 TiNiCu SMA 有着良好的耐全面腐蚀能力,但由于在酸性条件下,合金的钝化区较窄,在 100 ~ 150 mV 电位区间出现了活性溶解,钝化膜受到破坏,加之孔蚀电位较负,潜在的生理危害性增加. 所以可以推测, TiNiCu SMA 植入人体后孔蚀将不同程度地发生,造成金属离子的溶解释放. 因此,作为长期植入人体的植入器材具有一定局限性,还需慎重考虑.

图 5 是 TiNi 和 TiNiCu SMA 两种合金的极化曲线比较结果,表明在 Hank's 溶液中 TiNiCu SMA 不仅其钝化电流和阴极电流比 TiNi SMA 的增大,而且 E_b 值相应负移,这说明加入 10 % Cu 的 TiNiCu SMA 的电化学性能劣于 TiNi SMA. 似可认为,合金中随 Cu 的添加,马氏体结构由单斜向斜方晶型发展. 随着 Cu 的加入, TiNiCu SMA 具有奥氏体相向斜方马氏体和单斜马氏体相的二阶转变,且向斜方马氏体的转变优于向单斜马氏体的转变^[5]. TiNiCu SMA 的 M_f 远低于 M_s ,冷却至室温不会完成马氏体转变. 因而在室温下,其结构不单一. 不单一的结构会造成电化学性质不均一,从

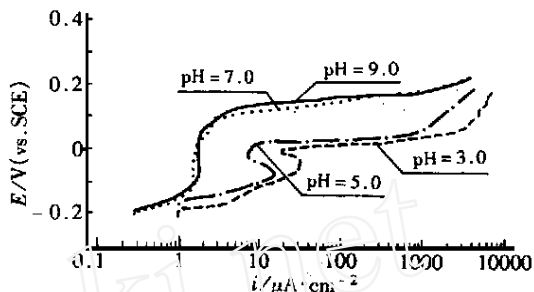


图 3 在 37 °C 不同 pH 的 Hank's 溶液中 TiNiCu SMA 的阳极极化曲线

Fig. 3 Anodic polarization curves of TiNiCu SMA in Hank's solution with Different pH at 37

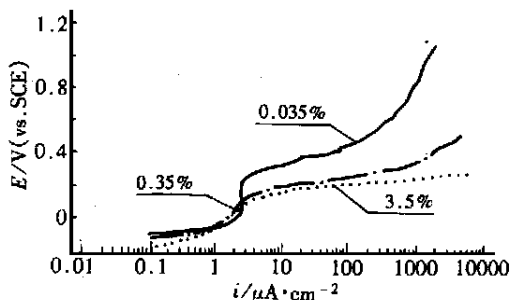


图 4 不同 NaCl 浓度溶液中 TiNiCu SMA 的阳极极化曲线

Fig. 4 Anodic polarization curves of TiNiCu SMA in different concentration NaCl solution at 37

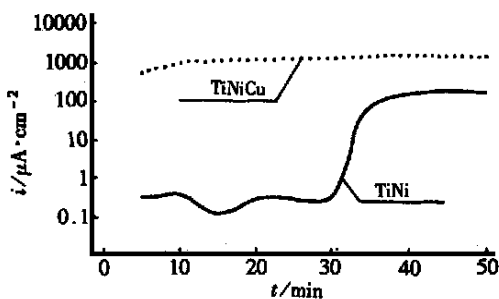


图 5 恒电位 150 mV 时的 TiNi 和 TiNiCu SMA 的极化电流密度和时间关系曲线

Fig. 5 Relationship between the current density and time for TiNi and TiNiCu SMA in Hank's solution (pH=7.0) at 37 °C under the constant potential of 150 mV

而形成了原电池,加速了活性溶解. Furuyama 等^[3]发现, TiNiCu SMA 的形状记忆效应对成分变化不敏感,但过多铜的加入会使材料脆化,从而降低其热加工性能、晶界易于活动. 经电子探针分析表明^[6], 10 % Cu 的 TiNiCu SMA 的晶界边界由大量的富 Ti 沉淀,造成金属内部应力集中,致使膜破裂,为孔蚀的发生提供了条件. 富 Ti 的 Ti_2Ni 析出物不易被浸蚀,而毗邻的合金基体成为活性阴离子优先吸附的位置,受到浸蚀. 因此,析出物为孔蚀诱发的敏感位置.

3 结 论

1) TiNiCu 合金阳极极化时,于酸性条件下,合金的钝化区较窄,且在 100 ~ 150 mV 电位区间出现了活性溶解,钝化膜受到破坏,潜在的生理危害性增加.

2) 体系的 Cl^- 浓度愈大, pH 值愈低,使 TiNiCu SMA 的孔蚀电位愈负,孔蚀敏感性增大.

3) 在 Hank's 溶液中 TiNiCu SMA 的电化学性能比 TiNi SMA 的劣. 其原因是 TiNiCu SMA 的晶体结构不单造成电化学性质不均一,构成腐蚀原电池,加之晶界富 Ti 的 Ti_2Ni 析出成为孔蚀诱发的敏感位置.

Electrochemical Behavior of TiNiCu Shape Memory Alloy in Simulated Body Fluid

LIANG Cheng-hao, SUI Hong-yan

(School of Chem. Engin., Dalian Univ. of Techn., Dalian 116012, China)

Abstract: The study of TiNiCu shape memory alloys (SMA) in Hank's simulated body fluid was carried out. The results showed that narrow passive range was found in acid environment and active anodic dissolution was discovered at 100 ~ 150 mV vs SCE on anodic polarization curve of TiNiCu SMA. Temperature had little effect on anodic polarization. With the decrease of pH and the increase of Cl^- concentration, pitting corrosion potential (E_b) shifted negatively. The electrochemical capability of TiNiCu SMA was inferior to that of TiNi SMA. Observations by means of XRD and SEM indicate that TiNiCu SMA is not in single crystal structure, which caused irregular electrochemical behavior and might form the original cell, moreover Ti_2Ni intermetallic phase and copper with loose structure rich on surface may accelerate the anodic dissolution of specimens.

Key words: Shape memory alloy, Simulated body fluid, Pitting corrosion potential

References:

- [1] Saburi T, Komatsu S et al. Electron microscope observation of the early stages of thermoelastic martensitic transformation in a Ti-Ni-Cu alloy[J]. *Journal of the less-common metals*, 1986, 118:217.
- [2] Bayer J, Kooman B, Besseling PA et al. Fatigue properties of a Ti-Ni-6 %Cu shape memory alloy[J]. *Mater Sci*

Forum,1990,56:773.

- [3] Furuyama Y,Matsumoto T. Material characterization of rapidly solidified Ti-Ni-Cu alloys[A]. Mat Res Soc Symp Proc[C]. 1992 materials research society,1992,246:355.
- [4] Mou Zhanqi,Liang Chenghao. Review on corrosion performance titanium biomedical materials[J].J. Chinese society for corrosion and protection,1998,12:186.
- [5] Moberly W J,Proft J L,Duerig T W,et al. Twinless martensite in Ti-Ni-Cu shape memory alloy[J]. Mater Sci Forum,1990,56:605.
- [6] Li C,Wu K H. Corrosion behavior of TiNi shape memory alloy in artificial seawater[C]. SMST international committee,Beijing. 1994:227.