

电化学法评估 Ti-6Al-4V 合金表面氧化膜之特性

陈建仲* 高庆良 王忠益 薛文景

(台北科技大学材料及资源工程研究所 台北)

摘要 Ti-6Al-4V 合金因具有低密度,高强度,成为航太及生医方面重要使用的材料.此合金因表面层形成氧化膜的特性,更可广泛地应用于要求较高材料性能的环境上.近年来,更由于 Ti-6Al-4V 合金接近于人体骨骼的轻质结构,大量使用于骨科手术植入物.本研究即针对此种钛合金表面在盐酸及硫酸中的腐蚀及耐蚀行为进行评估.实验中,配合直流定电压及极化曲线扫描,观察出随时间而电流值增加之变化情况.此外,进行交流阻抗测试,而得到表层电容值,电阻值.比较极化曲线与交流阻抗频谱各测试值即可得到评估此合金的表面氧化层特性的资料.

关键词 Ti-6Al-4V 合金,外加电压,腐蚀特性

钛合金的表面性质与铝表面特性类似,在空气或电解液中易形成抗氧化性良好的氧化薄膜,一般材料易受氯离子侵袭,但钛合金表面所形成的氧化层对抗氯离子的侵袭有不错的性能,所以钛合金除了适用于航太材料生医材料外,亦逐渐地使用于海洋工程材料上^[1~4].

Ti-6Al-4V 合金被广泛地应用于生医材料中人工骨骼的植入,其原因是表面易产生稳定的氧化膜,文献中指出^[5~6]该层薄膜主要的成分为 TiO_2 ,并含有少量 TiN_x ,厚度约为 2~6 nm.当钛合金以人工骨骼植入体内时,不会与人体产生排斥性,所以是良好的植入材料.钛合金薄膜的形成随着电解液的不同而有些微的变化,例如,电解液为 1 mol/L H_2SO_4 、1 mol/L H_3PO_4 、1 mol/L 醋酸时,薄膜的主要成份为 TiO_2 ,少量的成份为 TiO 与 Ti_2O_3 ,并且有少量的 SO_4^{2-} 与 PO_4^{3-} 吸附于薄膜上^[7~10],为了增加 TiO_2 的厚度,常使用外加电压法于钛合金基材上,而 TiO_2 的厚度与外加电压呈正比.一般材料的钝化区范围并不很大,但钛合金形成表面氧化层后具有广的钝化区电压,更能说明氧化层的稳定性.

1 实验

以 Ti-6Al-4V 为实验之基材,试片在测试前先以 0.01% 的 HF 去除表面污垢.试片表面粗糙度的控制为磨至 600 号碳化矽(Si)砂纸后,以 Al_2O_3 抛光粉对试片表面进行抛光,再以清水冲洗干净.以外加不同电压的方式评估其氧化层的生成与抗蚀能力.以直流极化法与交流阻抗法测试数据为评估抗蚀的依据,主要设备为 EG & G273 恒电流电位仪(Model 273A Potentio-

本文 1998-12-08 收到

* 通讯联系人

stat/ Galvanostat), 配合频率响应分析仪 (Frequency Response Analyzer). 三电极电化学测试中, 以钛合金为阳极, 以白金电极为阴极, 提供电流的测试, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参考电极, 提供电压的测试, 测试温度为室温, 电解液分别为 1 mol/L HCl 与 1 mol/L H_2SO_4 . 实评估测试中可得 Tafel 曲线、Bode 图、Nyquist 图等, 再以绘图软体绘出外加不同电压所产生氧化层的抗蚀特性.

2 结果与讨论

以外加电压方式使 Ti-6Al-4V 表面形成稳定的氧化层, 由极化曲线的趋势可看出氧化层形成过程中的反应性与稳定性电压范围. 图 1 中分别以 1 mol/L HCl 与

1 mol/L H_2SO_4 溶液为电解液, 通入电压后使 Ti-6Al-4V 合金表面形成氧化层. 以 1 mol/L HCl 溶液为电解液时, 合金表面的腐蚀电压为 -468 mV (SCE)、腐蚀电流密度为 231 nA/cm², 当外加电压使试片极化时, 电压范围在 -0.3 至 1.6 V (SCE) 之间, 其电流密度保持一固定值; 另以 1 mol/L H_2SO_4 溶液为电解液时, 合金表面的腐蚀电压为 263 mV (SCE)、腐蚀电流密度为 649 nA/cm², 当外加电压使试片极化时, 电压范围在 0.5 至 1.6 V (SCE) 之间, 其电流密度保持一固定值. 由上述结果得知, 当电解液为 1 mol/L HCl 或 1 mol/L H_2SO_4 时, 外加某电压范围于试片上可使 Ti-6Al-4V 合金表面形成一稳定的氧化层, 其中以 HCl 为电解液在较低电压时表面即开始反应, 当以 H_2SO_4 为电解液使表面产生氧化层, 则需外加较高的电压, 表示 Ti-6Al-4V 合金表面较易与 HCl 溶液中的 Cl^- 产生反应. 因此以 H_2SO_4 为电解液时外加的电压较高, 所以得到的电流密度值较外加低电压的 HCl 电解液大, 因此处的腐蚀电流密度并不能用来比较反应速度的快慢. 氧化层稳定区的电流密度值当以 H_2SO_4 为电解液时约为 6.17 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 以 HCl 为电解液时约为 57.53 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 所以经极化后的氧化层以 H_2SO_4 为电解液时较稳定.

合金表面电化学反应阻抗可能包括两组以上的电容和电阻之组合, 但实验中的 Nyquist 图, 其高频区与低频区域的半圆彼此相差甚大, 若就抗蚀的观点而言, 可忽略高

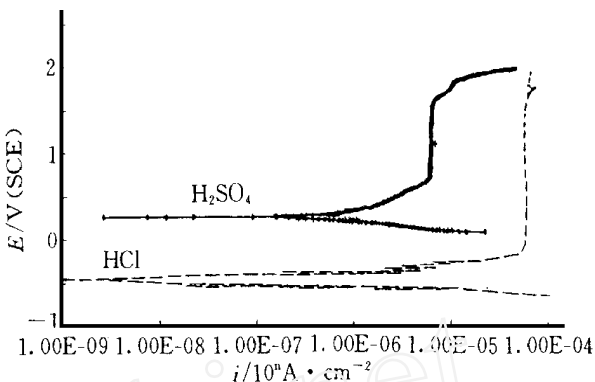


图 1 以 HCl 与 H_2SO_4 为水溶液的 Ti-6Al-4V 合金极化曲线比较

Fig. 1 A comparison of anodic polarization curves for the Ti-6Al-4V alloy in HCl and in H_2SO_4 aqueous solution

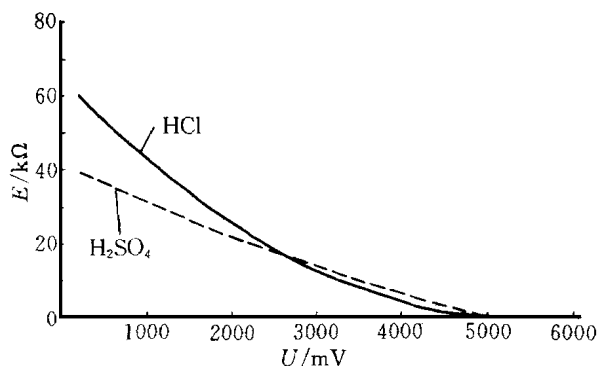


图 2 外加电压对表面阻碍电阻的影响(趋势图)

Fig. 2 Influence of applied voltage on the surface retard resistance of titanium alloy

频区中小圆对抗蚀性的贡献. 则以下所提到的阻抗, 可视为表层特性电容与表层特性电阻之组合. 图 2 中示出随着外加电压的增加, 合金的表层特性电阻值亦随之下降, 此结果与图 1 中氧化层稳定范围不随电压 (电压范围为氧化层形成后的稳定范围) 而改变的特性不符合, 故必有另一互补数值使氧化层的阻抗不随电压而改变的参数, 如图 3 所示, 表层特性电容即为上述之参数, 因电容值与容抗值成反比, 又容抗值与阻抗值成正比, 于是当电容减小时, 表示阻抗增加, 则图 2 与图 3 的组合可使阻抗不随电压的增加而改变, 与图 1 极化曲线所示相符合.

图 2 中曲线的趋势显示外加电压于 2.5 V 以下, 在 HCl 溶液中的电阻值较在 H_2SO_4 溶液中高. 若从斜率下降趋势比较, 显然以 HCl 溶液所形成的氧化层受电压增加而下降的趋势较大, 当外加电压在 100 V 范围以内, 则以 H_2SO_4 溶液形成的氧化层表面不受外加电压腐蚀, 而且还会产生各种不同颜色的氧化层, 而以 HCl 溶液为电解液在高电压范围下, 易使试片表面产生严重的孔蚀现象. 图 3 中电容值于 2 000 mV 以下时, 以 H_2SO_4 溶液为电解液者的较大, 2 000 mV 以上, 则以 HCl 溶液为电解液者大. 电容值的大小可视为合金基材表面与氧化层界面间吸附电荷量的多寡. 当电容值较大时, 相对地其吸附电荷的能力较大, 则其容抗值较低. 表示氧化层的反应较大, 有较多的离子吸附在界面上, 因界面上吸附较多的离子与电荷, 相对的界面稳定性较差, 此稳定性可视为氧化层与合金基材的吸附特性. 由图 2 与图 3 得知在高电压下以 HCl 溶液形成的氧化层, 其电化学反应将比以 H_2SO_4 溶液为电解液快, 而导致氧化层与合金基材表面的吸附性较差.

图 4a、b 为外加不同电压下频率对电容特性的影响, 因为 $Z_c = 1/j\omega C$, Z_c : 容抗值、 j : 复数、 ω : 角频率值、 C : 电容值, 由关系式中得知频率与电容成反比, 由图 4 亦可看出高频区因电压极性改变快速, 电荷无法吸附在界面上, 导致电容值较低. 在低频区可视为趋近直流的

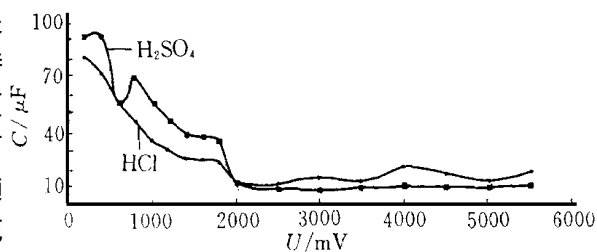


图 3 外加电压对电容值的影响

Fig. 3 Influence of applied voltage on the surface capacity of titanium alloy

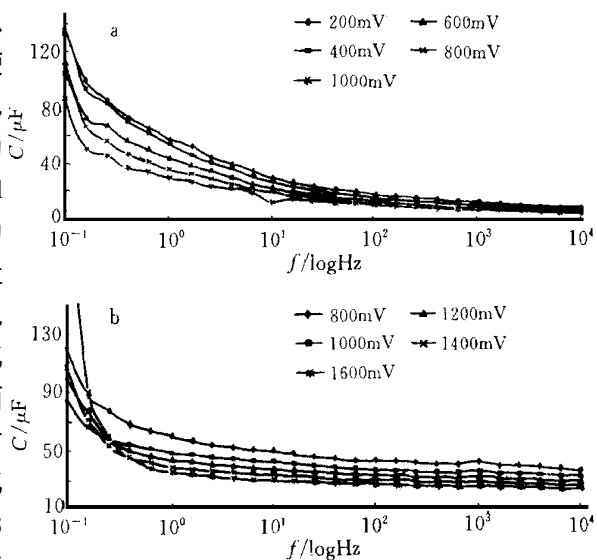


图 4 外加电压下频率对电容值的影响

Fig. 4 Effect of frequency on the surface capacity of titanium alloy at various applied voltage, electrolyte: a) 0.1 mol/L HCl, b) 0.1 mol/L H_2SO_4 Solution

极化现象,所以极化会使电容值增加.又 $Q = CV$,式中 Q :电量、 C :电容值、 V :电压,即电容值与电压成反比.图中随着外加电压的增加电容曲线较低,文献中指出^[1],氧化层通常具有非晶质的半导体特性,当电压增大时氧化层成长较快,使氧化层界面对离子的吸附性变差(两电容板的距离较远),所以电容较低,因此外加电压于氧化层钝化区时若电阻值不改变,则氧化层对合金的吸附性将较佳.

3 结 论

当以 1 mol/L HCl 或 1 mol/L H₂SO₄ 为电解液时,外加某电压于试片上可使 Ti-6Al-4V 合金表面形成一稳定的氧化层,其中以 HCl 为电解液在较低电压时表面即开始反应,当以 H₂SO₄ 为电解液使表面产生氧化层,则需外加较高的电压,表示 Ti-6Al-4V 合金表面较易与 HCl 溶液中高.若从斜率下降趋势比较,显然以 HCl 溶液所形成的氧化层受电压增加而下降的趋势较大,由电容值的观点解释氧化层的吸附性,当外加电压于氧化层钝化区,若电阻值不改变,则氧化层对合金的吸附性将较佳.此合金因表面层形成氧化膜的特性,更可广泛地应用于要求较高材料性能的环境上,如生医材料与航太材料上.

Electrochemical Surface Characterization of Titanium Alloy (Ti-6Al-4V)

Chen Jianzhong* Gao Qingliang Wang Zhongyi Xue Wenjing

(Taibei Univ. of Sci. & Tech.,

Res. Inst. of Materials & Resource Engin., Taibei)

Abstract With its low density and high strength ratio, titanium alloy (Ti-6Al-4V) has become one of the most important materials both in the fields of aerospace and biomedical assays. Recently, titanium alloy was used as the implantation materials in human body because of its biocompatibility. The electrochemical impedance techniques were then used to investigate the corrosion behavior of this material in hydrochloride and sulfuric acid solutions. A comparison between impedance spectra and anodic polarization over the correlated range of applied voltage confirms that AC impedance data can be used as a powerful tool for surface characterization of titanium alloy.

Key words Titanium alloy (Ti-6Al-4V), Applied voltage, Corrosion behavior

References

- 1 Kobotatis L , Kioupis N. Corrosion Science Section 1997 ,53 :562~ 571
- 2 Buchannan R A , Rigney E D. Journal of Biomedical Materials Research , 1987 ,21 : 367~ 377
- 3 Frauchiger L , Tadorelli M , Decouts P. Applied Surface Science 1997 ,115 : 232~ 242
- 4 Lausmaa J , Mattson H. Applied Surface Science 1990 ,44 : 133~ 146
- 5 Lausmaa J , Kasemo B. Applied Surface Science 1990 ,45 : 189~ 200
- 6 Hanawa T , Ota M. Applied Surface Science 1992 ,55 : 269 - 276
- 7 Gatica H , Jone G. Applied Surface Science 1993 ,68 : 107~ 121
- 8 Sundgren J E , Bodo P. Journal of Colloid and Interface Science , 1986 ,110 :9~ 20
- 9 Buchannan R A , Rigney E D. Journal of Biomedical Materials Research , 1987 ,21 : 355~ 366
- 10 Keller J C , Stanford C M. Journal of Biomedical Materials Research , 1994 ,28 :939~ 946