

# 温度、pH 和 $\text{Cl}^-$ 浓度对 NiTi 形状记忆合金电化学行为的影响

李年杏 王俭秋 韩恩厚 柯 伟

(中国科学院金属研究所材料环境腐蚀试验研究中心 沈阳 110016)

**摘要:** 通过正交试验法, 采用动电位扫描技术研究了温度、pH 和  $\text{Cl}^-$  浓度对 NiTi 形状记忆合金在模拟口腔溶液中电化学行为的影响. 结果表明温度、pH 和  $\text{Cl}^-$  浓度对 NiTi 的点蚀行为都有较大影响. 溶液温度为 25 °C 时点蚀电位最负, 随着温度的升高, 点蚀电位逐渐升高. 溶液中的  $\text{Cl}^-$  浓度很低时(不超过 0.1 mol/L)点蚀电位较高, 随着  $\text{Cl}^-$  浓度的增加, 点蚀电位急剧下降. 当溶液的 pH 为 6.0 时, 点蚀电位最高.

**关键词:** NiTi 形状记忆合金 动电位扫描 正交试验法 生物相容性

**中图分类号:** TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2006)04-0202-05

## 1 前言

近等原子比的 NiTi 形状记忆合金具有良好的形状记忆效应和超弹性<sup>[1,2]</sup>, 是一种理想的医用生物材料. 1971 年 NiTi 合金丝首次在畸齿矫正获得临床应用<sup>[3]</sup>. NiTi 合金的形状记忆功能可以使合金丝具有整形的作用, 而它的超弹性使口腔医生可以用很小的力在很大自由度上进行口腔内的操作, 降低了口腔组织的创伤, 减轻了病人的痛苦. 此外, 在牙齿矫正过程中, 虽然 NiTi 合金丝的作用力使得牙骨重新定位, 牙齿逐渐移动, 但是由于 NiTi 合金丝的超弹性效应, 牙齿移动产生的弹性松弛不会导致外力的明显降低, 因此整形作用会一直保持. NiTi 合金的形状记忆功能和超弹性使得其在畸齿矫正术中表现出了极大的优越性. 但是, 口腔中的环境复杂多变, 特别是由于人的饮食习惯不同, 进食时口腔中唾液主要的变化参数(包括  $\text{Cl}^-$  浓度、pH 和温度)可以同时很大范围内变化. 已有的研究表明, 在中性介质中  $\text{Cl}^-$  浓度增加会加速 NiTi 合金的点蚀萌生, 即  $\text{Cl}^-$  吸附可以破坏表面膜; 当  $\text{Cl}^-$  浓度一定时, pH 越低, 腐蚀速率越大<sup>[4]</sup>. 但是目前为止,  $\text{Cl}^-$  浓度、pH 和温度 3 个参数对 NiTi 合金局部腐蚀的协同作用还不很清楚, 因此有必要研究在不同温度、 $\text{Cl}^-$  浓度和 pH 情况下的 NiTi 合金的极化行为.

由于参数变化的多样性和协同性, 本文采用正交试验法, 通过电化学测试技术, 系统研究这 3 个参

数对 NiTi 形状记忆合金的电化学行为的影响.

## 2 实验方法

实验材料为 NiTi 形状记忆合金, 其成份(at%)为: Ni 50.9%, Ti 49.1%. 热处理工艺为 800 °C 保温 10 h, 水淬至室温, 然后 500 °C 保温 90 min, 水淬至室温. DSC 测得其逆相变特征温度为  $A_s = 22.5$  °C,  $A_f = 26.5$  °C(图 1). 电化学实验试样的有效工作面积为 1 cm<sup>2</sup>, 非工作面用环氧树脂涂封, 工作表面用金相砂纸打磨至 800#. 恒电位仪用 solatron SI-1287, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, Pt 电极为辅助电极. 电路连结完毕后, 先将试样浸入模拟溶液中稳定 60 min, 监测其自腐蚀电位, 然后测量极化曲线, 扫描范围为 -0.25 V~2.0 V(相对于开路电位 OPC), 扫描速度 0.5 mV/s, 当电流密度达到 10<sup>-3</sup> A/cm<sup>2</sup> 时终止实验.

采用的模拟溶液基本组成为:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  260 mg/L, NaCl 700 mg/L, KSCN 300 mg/L,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  200 mg/L,  $\text{NaHCO}_3$  1500 mg/L, KCl 1200 mg/L. 其 pH 值为 7.6,  $\text{Cl}^-$  浓度为 0.028 mol/L. 通过添加 NaCl 调节  $\text{Cl}^-$  浓度, 添加乳酸或 NaOH 调节溶液的 pH, 用恒温仪控制溶液温度. 正交试验编号及各参数的数值见表 1.

文中的电位均换算为相对于标准氢电极(NHE).

## 3 结果与讨论

在模拟口腔溶液中, 模拟溶液温度对 NiTi 形状记忆合金电化学行为的影响见图 2. 按照正交试验的直观分析法<sup>[5]</sup>, 在同一温度下, 另两个参数根据

定稿日期: 2005-12-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(G50471071)和“百人计划项目”

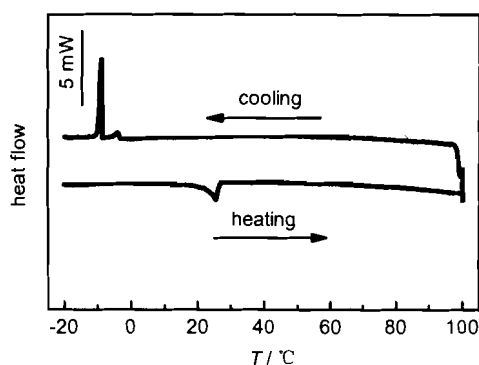
作者简介: 李年杏, 1980 年生, 男, 湖北荆州人, 硕士生, 研究方向为力学化学交互作用

正交表遍取各水平,平均值正好反映该温度下的值。所以每个图中的 4 个电位的平均值定义为该温度下的电位。从图可知温度由  $10\text{ }^\circ\text{C}$  升至  $50\text{ }^\circ\text{C}$  时, NiTi 在模拟溶液中的自腐蚀电位分别为  $-0.324\text{ V}$ 、 $-0.318\text{ V}$ 、 $-0.38\text{ V}$  和  $-0.376\text{ V}$ , 点蚀电位分别为  $0.958\text{ V}$ 、 $0.277\text{ V}$ 、 $0.819\text{ V}$  和  $0.944\text{ V}$ 。可以看出, NiTi 在模拟溶液中的点蚀电位先随着温度的升高而减小, 当温度为  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时达到最小值, 然后随着温度的继续升高而变大。温度为  $10\text{ }^\circ\text{C}$  和  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时 NiTi 在模拟溶液中的自腐蚀电位大小基本相同, 温度为  $37\text{ }^\circ\text{C}$  和  $50\text{ }^\circ\text{C}$  时的自腐蚀电位大小基本相同。

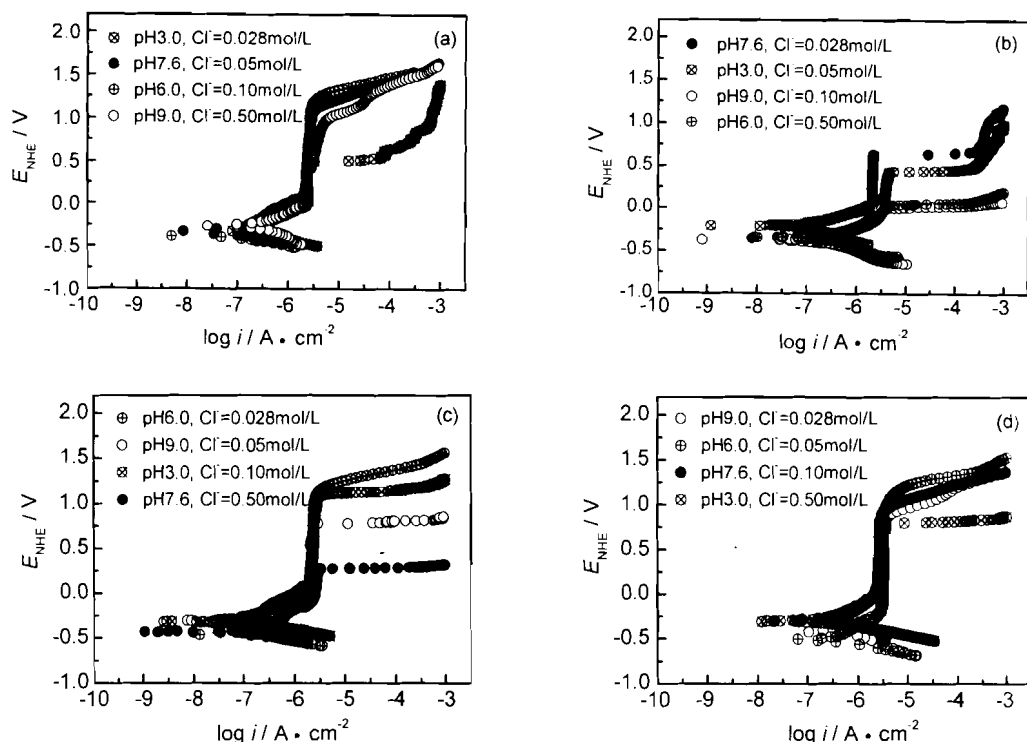
图 3 为 pH 值对 NiTi 在模拟口腔溶液中电化学行为的影响。根据直观分析法, 可知溶液由酸性变为碱性的过程中, 即溶液的 pH 值由 3.0 依次变为 9.0 时, NiTi 在各溶液中的自腐蚀电位依次为  $-0.283\text{ V}$ 、 $-0.423\text{ V}$ 、 $-0.354\text{ V}$  和  $-0.339\text{ V}$ , 点蚀电位分别为  $0.704\text{ V}$ 、 $0.892\text{ V}$ 、 $0.751\text{ V}$  和  $0.651\text{ V}$ 。可见随着溶液 pH 值的增加, NiTi 在模拟口腔溶液中的自腐蚀电位逐渐减小, 当 pH 为 6.0 时达到最负, 然后随着 pH 值的继续增加而增大。NiTi 在模拟口腔溶液中的点蚀电位随着 pH 值的增加而增加, 当溶液的 pH 值为 6.0 时达到最大值, 而后随着 pH 值的继续增加而减小。

**Table 1** Various conditions for potentiodynamic polarization test according to the orthogonal test

| No. | $T/^\circ\text{C}$ | $[\text{Cl}^-]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | pH  |
|-----|--------------------|--|-----|
| 1   | 10                 | 0.028  | 3.0 |
| 2   | 10                 | 0.05   | 7.6 |
| 3   | 10                 | 0.10   | 6.0 |
| 4   | 10                 | 0.50   | 9.0 |
| 5   | 25                 | 0.028  | 7.6 |
| 6   | 25                 | 0.05   | 3.0 |
| 7   | 25                 | 0.10   | 9.0 |
| 8   | 25                 | 0.50   | 6.0 |
| 9   | 37                 | 0.028  | 6.0 |
| 10  | 37                 | 0.05   | 9.0 |
| 11  | 37                 | 0.10   | 3.0 |
| 12  | 37                 | 0.50   | 7.6 |
| 13  | 50                 | 0.028  | 9.0 |
| 14  | 50                 | 0.05   | 6.0 |
| 15  | 50                 | 0.10   | 7.6 |
| 16  | 50                 | 0.50   | 3.0 |



**Fig. 1** DSC curve of NiTi after heat treatment



**Fig. 2** Potentiodynamic polarization curves for NiTi in synthetic saliva of (a)  $10\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $37\text{ }^\circ\text{C}$  and (d)  $50\text{ }^\circ\text{C}$  at various pH and  $\text{Cl}^-$  concentrations

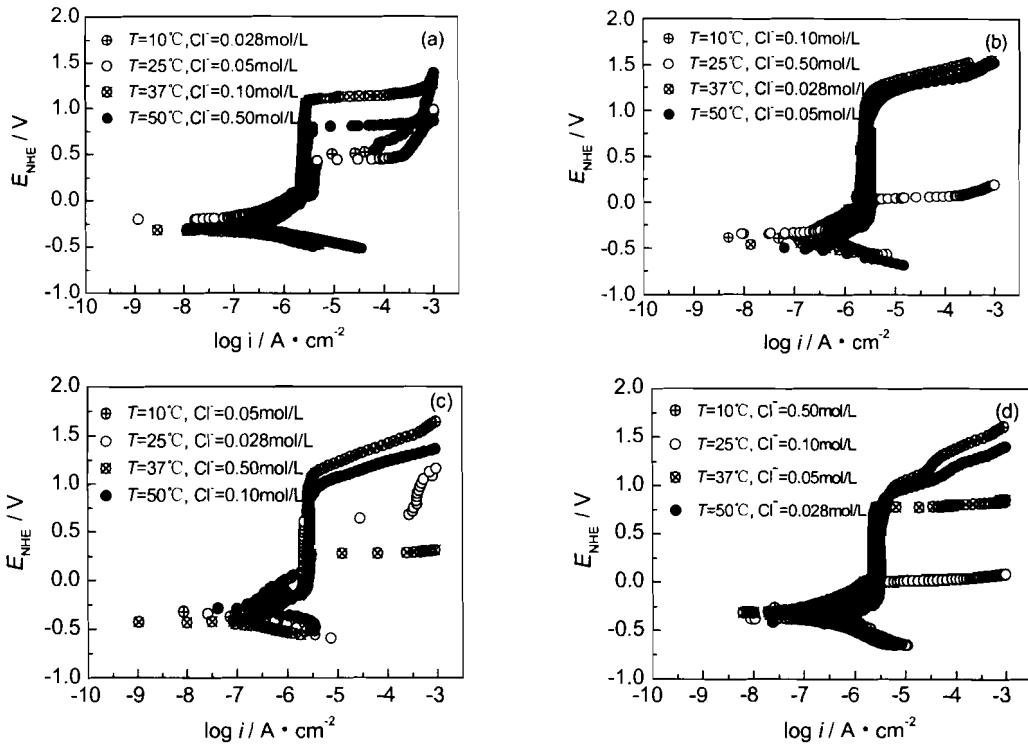


Fig.3 Potentiodynamic polarization curves for NiTi in synthetic saliva of pH (a) 3.0, (b) 6.0, (c) 7.6 and (d) 9.0 at various temperature and  $Cl^-$  concentrations

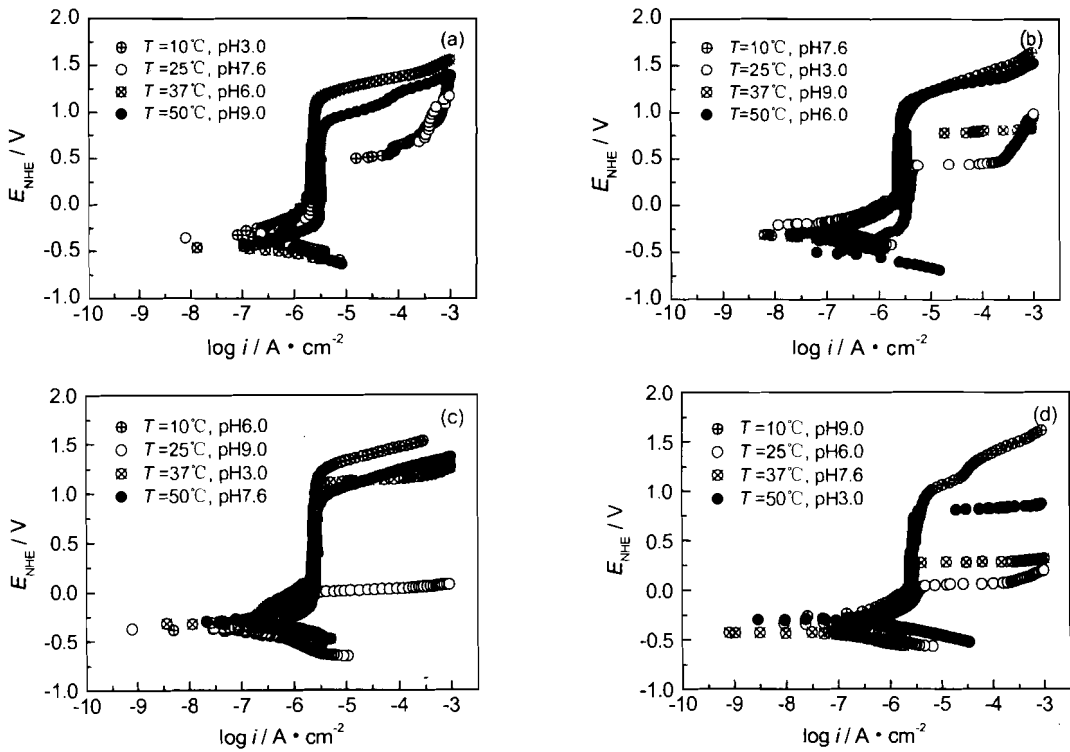


Fig.4 Potentiodynamic polarization curves for NiTi in synthetic saliva with  $Cl^-$  concentration at (a) 0.028 mol/L, (b) 0.050 mol/L, (c) 0.10 mol/L and (d) 0.50 mol/L at various pH and temperature

图 4 为  $Cl^-$  浓度对 NiTi 在模拟口腔溶液中电化学行为的影响。根据直观分析法可以得出当溶液中的  $Cl^-$  浓度由小变大时, NiTi 在各溶液中的自腐

蚀电位分别为  $-0.384 V$ 、 $-0.34 V$ 、 $-0.342 V$  和  $-0.333 V$ , 点蚀电位分别为  $0.779 V$ 、 $0.863 V$ 、 $0.834 V$  和  $0.523 V$ 。可见随着  $Cl^-$  浓度的增加,

NiTi在模拟口腔溶液中的自腐蚀电位会逐渐增大,而其点蚀电位却会先随着Cl<sup>-</sup>浓度的微量增加而变小,而后随着Cl<sup>-</sup>浓度的继续增加而急剧减小。

NiTi在模拟口腔溶液中的腐蚀性能决定了它的使用行为,并且由于进食等因素造成口腔内部腐蚀环境复杂,主要表现在温度、Cl<sup>-</sup>浓度和pH的变化,另外材料本身由于温度变化也会发生相变,相变也会影响到腐蚀行为。由于参数变化的多样性,所以采用正交试验方法,研究材料与温度、Cl<sup>-</sup>浓度和pH之间协同作用的规律。

从实验结果中可以看出,NiTi在模拟口腔溶液中具有自钝化能力,并且在不同条件下的极化曲线都有明显的钝化区间。维钝电流几乎不随电位的变化而变化,温度、Cl<sup>-</sup>浓度和pH的改变不会显著改变维钝电流的大小,只改变钝化电位的区间和点蚀电位的大小。

一般来说,自腐蚀电位表明了材料在特定介质中的离子化趋势,自腐蚀电位越负,其离子化趋势越强,反之亦然<sup>[6]</sup>。根据图2结果的平均值表明,实验温度为10℃和25℃时NiTi在模拟溶液中的自腐蚀电位相当,实验温度为37℃和50℃时NiTi在模拟溶液中的自腐蚀电位相当,且比温度为10℃和25℃时要负一些,说明随着温度的升高,NiTi在模拟溶液中的离子化趋势增加。根据本文所采用材料的逆相变温度可知,温度为10℃时材料处于马氏体态,而温度为37℃和50℃时材料为奥氏体态。可见,NiTi形状记忆合金的高温奥氏体态比低温马氏体态的自腐蚀电位低,离子化趋势大。

温度对NiTi在模拟溶液中点蚀电位的影响见图2。温度从10℃变到25℃时,NiTi在模拟溶液中的点蚀电位随之降低,温度为25℃时达到最小值。温度不超过22.5℃时,材料处于单一的马氏体态,因此得知NiTi马氏体态的点蚀电位随着温度的升高而降低。当温度超过22.5℃时,材料由单一的马氏体态逐渐向奥氏体态转变,在模拟溶液中的点蚀电位也随着温度的升高而增大,但是其增大的速率却随着温度的升高而逐渐减小,即伴随着NiTi向单相奥氏体态转变,其在模拟溶液中的点蚀电位逐渐增加,且有逐步稳定的趋势。溶液温度为10℃和50℃时,NiTi在模拟溶液中的点蚀电位大小相当,说明温度为25℃时NiTi形状记忆合金在模拟溶液中点蚀电位的大幅降低与其逆相变有关,即动态相变过程影响表面膜的抗点蚀能力,单相的马氏体态或奥氏体态的表面膜的抗点蚀能力相当。

图3表明了溶液pH对NiTi极化行为的影响。

溶液的pH为6.0时(图3b)NiTi在溶液中的自腐蚀电位最低,说明溶液的pH为6.0时NiTi在溶液中的离子化趋势最强。与此同时,溶液的pH为6.0时NiTi在溶液中的点蚀电位最高,说明此条件下NiTi在溶液中的钝化膜最为稳定。溶液的酸性逐步增强时(图3a),NiTi在模拟溶液中的自腐蚀电位逐渐增大,点蚀电位逐渐降低,即NiTi在溶液中的钝化膜随着酸性的增强而逐渐不稳定。相反,溶液的碱性逐渐增强时(图3c、3d),NiTi在模拟溶液中的自腐蚀电位逐渐增加,点蚀电位逐渐降低,即NiTi在溶液中的钝化膜随着碱性的增强而逐渐变得不稳定。上述正交试验的结果进一步证实了Cheng Y等<sup>[4]</sup>和Huang H H等<sup>[7]</sup>在酸性溶液中以及Darabara M等<sup>[6]</sup>在碱性环境中的研究结果。

在模拟溶液中NiTi由于表面形成了钝化层而具有良好的耐蚀性,然而在一些极端条件下仍然能够发生点蚀等局部腐蚀,尤其是当溶液中有Cl<sup>-</sup>存在时,Cl<sup>-</sup>会在钝化膜的薄弱位置吸附,并与基体形成可溶性的化合物,从而加速局部腐蚀。图4表明,当溶液中的Cl<sup>-</sup>浓度小于0.05 mol/L时(图4a),NiTi的点蚀电位较高,且随着Cl<sup>-</sup>浓度的增加,点蚀电位增加(图4b、4c),而后随着Cl<sup>-</sup>浓度继续增加,其点蚀电位急剧下降(图4d)。也就是说,当Cl<sup>-</sup>浓度不超过0.1 mol/L时,NiTi在溶液中的钝化膜随着Cl<sup>-</sup>浓度的增加而变得逐渐稳定。一旦Cl<sup>-</sup>浓度超过0.1 mol/L时,其钝化膜会随着Cl<sup>-</sup>浓度的继续增加而迅速破坏。Cheng Y等<sup>[4]</sup>的研究结果表明,当Cl<sup>-</sup>浓度一定时,pH越小,腐蚀速率越大。而正交实验结果表明(图4c),当Cl<sup>-</sup>浓度一定时,点蚀电位与pH没有线性关系,pH为9,温度为25℃时,点蚀电位最低,这与Cheng Y等<sup>[4]</sup>的结果不符。可见,当考虑Cl<sup>-</sup>浓度和pH对NiTi腐蚀速率的影响时,必须考虑温度的影响,因为温度变化导致的相变影响其腐蚀行为。

## 4 结论

(1)NiTi在模拟口腔溶液中具有良好的钝化性能。

(2)相变过程对NiTi形状记忆合金在模拟口腔溶液中的电化学行为有显著负面影响,降低材料的点蚀电位。马氏体态的NiTi形状记忆合金在溶液中的离子化趋势显著低于奥氏体态的NiTi形状记忆合金。

(3)NiTi形状记忆合金在弱酸性溶液中的离子化趋势最强,其钝化膜在弱酸性溶液中最稳定。

(4)溶液中的  $\text{Cl}^-$  浓度很低时(不超过 0.1 mol/L), NiTi 的钝化膜很稳定,一旦溶液中的  $\text{Cl}^-$  浓度超过 0.1 mol/L 时, NiTi 的钝化膜会随着  $\text{Cl}^-$  浓度的增加而迅速破坏.

(5) $\text{Cl}^-$  浓度一定时, NiTi 在口腔溶液中的点蚀电位与 pH 没有线性变化关系,点蚀电位受 pH 和温度的协同影响.

### 参考文献:

- [1] Otsuka K, Ren X B. Recent developments in the research of shape memory alloys[J]. *Intermetallics*, 1999, 7:511 - 528
- [2] Otsuka K, Kakeshita T. Science and technology of shape - memory alloys: new developments[J]. *MRS Bulletin*, 2002, February: 91 - 100
- [3] Andreasen G F, Hilleman T B. An evaluation of 55 cobalt substituted nitinol wire for orthodontics[J]. *J. American Dental Association*, 1971, 82:1373 - 1375
- [4] Cheng Y, Cai W, Zhao L C. Effects of  $\text{Cl}^-$  ion concentration and pH on the corrosion properties of NiTi alloy in NaCl solution[J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2003, 22:239 - 240
- [5] Shanghai science and technology communication station. Designing Methods for Orthogonal Testing - Methods for Numerous Factors [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1975 (上海市科学技术交流站组编. 正交试验设计法—多因素的试验方法[M]. 上海:上海人民出版社, 1975)
- [6] Darabara M, Bourithis L, Zinelis S, et al. Susceptibility to localized corrosion of stainless steel and NiTi endodontic instruments in irrigating solutions[J]. *International Endodontic Journal*, 2004, 37:705 - 710
- [7] Huang H H. Corrosion resistance of stressed NiTi and stainless steel orthodontic wires in acid artificial saliva[J]. *J. Biomed Mater. Res.*, 2003, 66(4):829 - 839

## EFFECTS OF TEMPERATURE, $\text{Cl}^-$ CONCENTRATION AND pH ON ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF NiTi SHAPE MEMORY ALLOY

LI Nianxing, WANG Jianqiu, HAN Enhou, KE Wei

(*Environmental Corrosion Center, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016*)

**Abstract:** Potentiodynamic polarization measurement was used to study effects of temperature,  $\text{Cl}^-$  concentration and pH on the electrochemical behavior of NiTi shape memory alloy (SMA) in the synthetic saliva according to the orthogonal testing method. The results showed that temperature,  $\text{Cl}^-$  concentration and pH had great influence on the pitting behavior of NiTi. The breakdown potential was most negative at 25 °C, and it increased with the increase of temperature. The breakdown potential kept in high level when the  $\text{Cl}^-$  concentration was not more than 0.1 mol/L, while it dropped sharply with the continuous increase of  $\text{Cl}^-$  concentration. The breakdown potential was highest at the solution of pH 6.0.

**Key words:** NiTi shape memory alloy, potentiodynamic polarization measurement, orthogonal testing method, biocompatibility