

化学镀镍磷表面改性 Cu - Zn - Al 形状记忆合金的腐蚀行为

梁成浩^{1,2}, 陈邦义¹, 陈婉¹, 王华¹

1. 大连理工大学化工学院, 大连 116012; 2. 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

摘要:采用电化学方法研究了 Cu - Zn - Al 形状记忆合金(SMA)及其化学镀镍磷表面改性试样在 Tyrode's 人工体液中的腐蚀行为. 结果表明, 在 Tyrode's 人工体液中 Cu - Zn - Al SMA 发生脱锌腐蚀. 化学镀镍磷 Cu - Zn - Al SMA 随 NaCl 浓度增加、pH 值降低、环境温度升高, 阳极活性电流密度增大, 电化学溶解敏感性增强. X - 射线衍射分析结果表明, Cu - Zn - Al SMA 表面化学镀镍磷后, 形成了非晶态镀层, 其在 Tyrode's 人工体液中的耐蚀性显著提高; 这是由于改性表面形成均匀、稳定的阻碍性镀层, 有效地将基体金属和外界腐蚀介质隔绝而达到防护作用.

关键词: Cu - Zn - Al 形状记忆合金; Tyrode's 人工体液; 腐蚀; 化学镀镍磷

中图分类号: TG174.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2004)02-0063-04

CORROSION BEHAVIOR OF Cu - Zn - Al SHAPE MEMORY ALLOY WITH ELECTROLESS NICKEL PLATING

LIANG Cheng-hao^{1,2}, CHEN Bang-yi¹, CHEN Wan¹, WANG Hua¹

1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Shenyang 110016, China

ABSTRACT: The corrosion behavior of Cu - Zn - Al shape memory alloys (SMA) with and without electroless nickel plating was investigated by electrochemical methods in artificial Tyrode's solution. The results showed that Cu - Zn - Al suffered from engendered dezincification corrosion in Tyrode's solution. The anodic active current densities as well as electrochemical dissolution sensitivity of the electroless nickel plated Cu - Zn - Al SMA increased with the increasing NaCl concentration, decreasing pH value and rising temperature of the solution. X - ray diffraction analysis indicated that after electroless nickel plating, an amorphous film formed on the surface of Cu - Zn - Al SMA. This film can effectively isolate the matrix metal from corrosion media and significantly improve the corrosion resistance of the Cu - Zn - Al SMA in artificial Tyrode's solution.

KEY WORDS: Cu - Zn - Al shape memory alloy; artificial Tyrode's solution; corrosion behavior; electroless nickel plating

Ni - Ti 形状记忆合金(SMA)具有耐磨性、弹性模量低、良好的形状记忆特性、较好的生物相容性和生物力学性能, 是难得的生物医用材料. 将它置于皮下或骨骼表面, 没有排异反应或炎症, 耐各种生理溶液和介质的腐蚀. 目前在医学上主要应用于髓关节、人体关节、血管扩张支架、人造牙床、避孕器和人体

植入假体等^[1-3]. 近年的研究表明, 植入假体周围组织 Ni 离子浓集, 引起细胞毒性反应和生理危害, 甚至将导致植入的失败, 因此其使用受到限制. 除 Ni - Ti SMA 外 Cu - Zn - Al SMA 已得到工业应用. Cu - Zn - Al SMA 比 Ni - Ti SMA 便宜, 并且易于机械加工和制造, 有希望在生物医学领域中发挥作用. 但目前的研究主要集中在 Cu - Zn - Al SMA 热力学、相变、形状记忆效应及晶粒细化等方面^[4-6], 但对其在人工体液中改性表面的腐蚀行为方面的研究报道较少^[7,8]. Cu - Zn - Al SMA 在人工体液中出现脱锌腐蚀和合金表面失泽^[9]. 它一方

收稿日期: 2003-01-05 初稿; 2003-03-05 修改稿

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(972210)

作者简介: 梁成浩(1951-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事腐蚀与防护研究与教学.

Tel: 0411 - 8993926 E-mail: liangch@chem.dlut.edu.cn

面影响了合金的表面质量,给医学工业制品和装饰材料的制作带来种种困难;另一方面与人体接触以及作为植入假体时带来细胞组织的染色体畸变,引起慢性炎症和细胞组织毒化,进而坏死人体组织.因此,研究在人工体液中经表面改性的 Cu-Zn-Al SMA 的腐蚀行为具有实际意义.本文采用电化学测试技术,研究化学镀镍磷表面改性 Cu-Zn-Al SMA 在人工体液中的腐蚀行为,为生物医学中的应用提供必要依据.

1 实验方法

实验材料为 70Cu-26Zn-4Al SMA(mass%),采用中频感应炉在大气下熔炼制成,经 850℃ 保温 8 h 后扩散退火,然后进行热处理:在 850℃ 下保温 20 min,室温下水淬,于 80℃ 水中时效 30 min.合金的相变温度: $M_s = 50^\circ\text{C}$ 、 $M_f = 30^\circ\text{C}$ 、 $A_s = 60^\circ\text{C}$ 、 $A_f = 70^\circ\text{C}$.试样制备成 10 mm×10 mm,其有效工作面积为 1 cm²,非工作面涂覆硅树脂.

实验介质为模拟血液 Tyrode's 溶液,其组成为^[8]:8.00 g NaCl+0.20 g KCl+0.20 g CaCl₂+1.00 g NaHCO₃+0.10 g MgCl₂+0.05 g NaH₂PO₄+1L H₂O,调节 pH 值为 7.4,介质温度为(37±0.5)℃.

用动电位法评定材料的阳极极化行为,电位扫描速度为 60 mV/min,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极.化学浸泡实验是在 37℃ 的 Tyrode's 溶液中浸泡 60 天后,去除腐蚀产物,干燥,称重,利用失重法计算腐蚀速率.采用 X-射线衍射法对腐蚀试样的表面进行分析.

采用化学镀镍磷方法对 Cu-Zn-Al SMA 进行表面处理,其工艺流程如下:碱洗除油→水洗→10%硫酸(60℃)活化 1 min→水洗→入镀液槽(1 h)→水洗→凉干.镀液配方:硫酸镍为 25 g/L;次亚磷酸钠为 30 g/L;柠檬酸钠为 18 g/L;醋酸钠为 2 g/L;稳定剂 1 为 1 mg/L;稳定剂 2 为 10 mg/L;光亮剂为 4 mg/L;温度为(87±2)℃.

2 结果与讨论

NaCl 溶液中经化学镀镍磷的 Cu-Zn-Al SMA 阳极极化曲线示于图 1.可以看出,合金具有典型的活化-钝化行为,且随着 NaCl 浓度增加,腐蚀电位变负,阳极活性电流密度增大. NaCl 溶液在低浓度的 0.035% 和 0.35% 时,合金处于钝化状态,钝化电位区间约为 580 mV,钝化电流密度为 80 μA/cm²,当极化至 350 mV 时阳极溶解加剧. NaCl 溶液在高浓度的 3.5% 时,合金钝化电位区减少至 380 mV,当极化到 50 mV 时,发现阳极极化电流密度急剧增大.这表明,随着 NaCl 浓度增加,合金的阳极活性增强.

图 2 示出 Tyrode's 溶液中 Cu-Zn-Al SMA 和化学镀镍磷的 Cu-Zn-Al SMA 阳极极化曲线比较.显而易见,经过化学镀镍磷表面改性的合金,钝化电流密度降低,促进了钝化,显著地改变了电化学行为,从而有效地抑制了阳极活性溶解.然而,Cu-Zn-Al SMA 在 Tyrode's 溶液中出现活性溶解,随着阳极极化,电流密度增大. Cu-Zn-Al SMA 发生腐蚀后,表面覆盖了一层暗红色且疏松多孔的腐蚀产物,将其去除,发现金属基体无蚀坑存在,这与

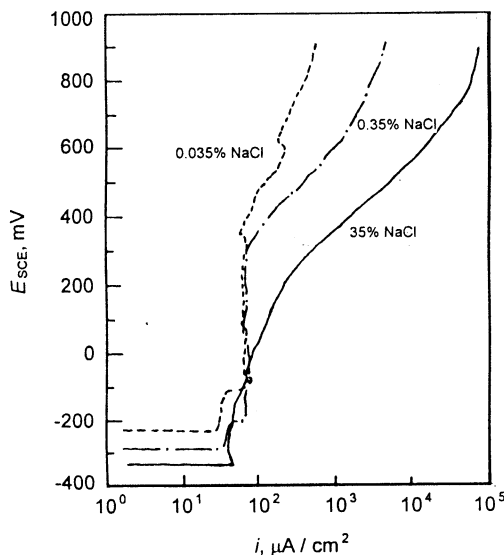


Fig. 1 Anodic polarization of Ni-P plated Cu-Zn-Al SMA in solutions with different concentration of NaCl

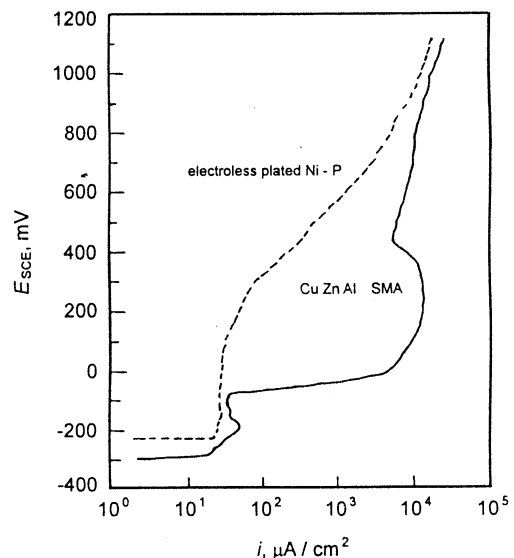


Fig. 2 Anodic polarization of Cu-Zn-Al SMA and Ni-P plated Cu-Zn-Al SMA in Tyrode's solution(pH=7.4)

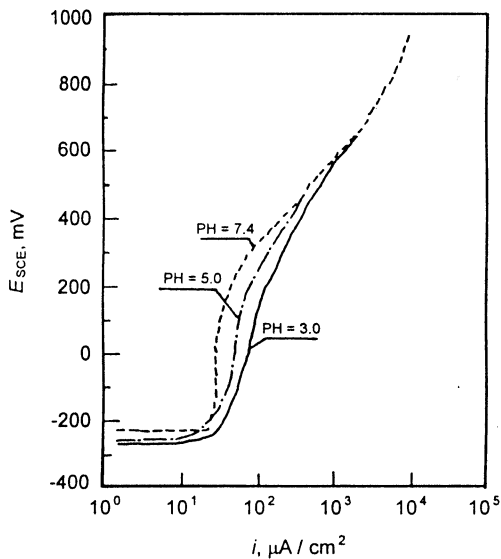


Fig. 3 Anodic polarization curves for Ni-P plated Cu-Zn-Al SMA in Tyrode's solution with different pH at 37°C

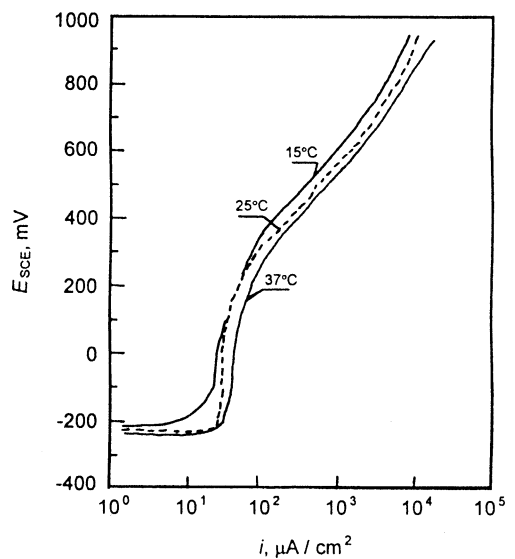


Fig. 4 Anodic polarization curves for Ni-P plated Cu-Zn-Al SMA in Tyrode's solution (pH = 7.4) at different temperature

黄铜的层状脱锌腐蚀形貌相一致^[5].在 Tyrode's 溶液中化学浸泡实验结果表明, Cu-Zn-Al SMA 的腐蚀速率为 0.0075 mm/a, 而化学镀镍磷 Cu-Zn-Al SMA 的腐蚀速率为 0.0029 mm/a, 腐蚀速率降低约 60%. 由此可见, 化学镀镍磷表面改性降低了阳极活性, 降低了腐蚀速率, 对抗腐蚀性能有着显著的作用.

在 Tyrode's 溶液中 pH 值对化学镀镍磷的 Cu-Zn-Al SMA 阳极极化曲线的影响示于图 3. 中性 (pH=7.4) 环境中的化学镀镍磷 Cu-Zn-Al SMA 的阳极极化电流密度远小于酸性 (pH=5.0 和 3.0) 条件下的电流密度, 且随着 pH 值的减小, 腐蚀电位降低. 这说明, 化学镀镍磷的 Cu-Zn-Al SMA 在中性环境中电化学性能稳定, 耐蚀性能得到改善.

图 4 为 Tyrode's 溶液中环境温度对化学镀镍磷的 Cu-Zn-Al SMA 阳极极化曲线的影响. 随着环境温度的升高, 阳极极化电流增大, 阳极溶解加剧.

Tyrode's 溶液中 Cu-Zn-Al SMA 和化学镀镍磷的 Cu-Zn-Al SMA 腐蚀电位-时间关系曲线示于图 5. Cu-Zn-Al SMA 的腐蚀电位值随时间变化呈下降趋势, 600 min 后其稳定值约为 -300 mV; 而化学镀镍磷 Cu-Zn-Al SMA 电位值在 150 min 就达到稳定值, 约为 -220 mV. 这说明化学镀镍磷的 Cu-Zn-Al SMA 表面可在短时间内形成稳定的膜层, 提高热力学稳定性, 保护基体金属.

化学镀镍磷的 Cu-Zn-Al SMA 在 Tyrode's

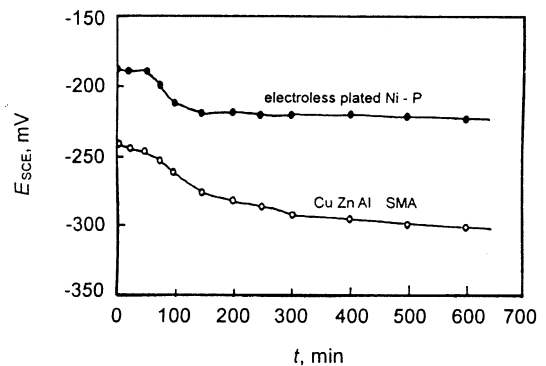
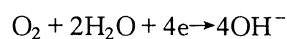


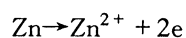
Fig. 5 Curves of corrosion potential vs. time for Cu-Zn-Al SMA without and with Ni-P plating in Tyrode's solution (pH = 7.4)

溶液中化学浸泡实验后的腐蚀表面经 X-射线衍射的分析结果 (Cu- α 靶) 列于图 6. 由图 6 可见, 在 $2\theta=44^\circ$ 处衍射线条宽化, 且向两侧弥散分布, 出现馒头状衍射峰, 可以确定该镀层为非晶态镀层^[11]. 由于镀覆时间短, 所得镀层较薄 (约 10 μm), 因而在 $2\theta=42.5^\circ$ 和 46.5° 处出现两条明锐的基体 CuZn 衍射峰.

Cu-Zn-Al SMA 在 Tyrode's 溶液中发生电化学溶解时的阴极过程为氧的去极化反应:



阳极过程为 Zn 和 Cu 的溶解:



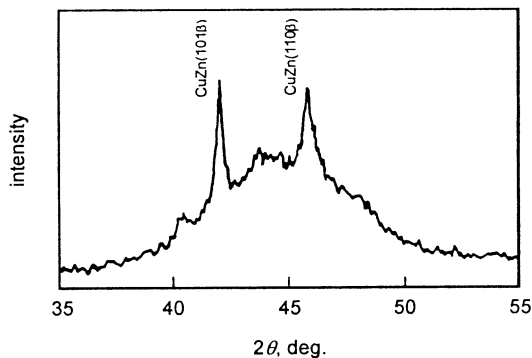
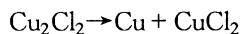
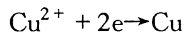


Fig.6 X-ray diffraction pattern of Ni-P plated Cu-Zn-Al SMA

其中 Zn^{2+} 与 OH^- 反应生成 $Zn(OH)_2$, 呈白色沉淀, 因此观察到腐蚀后溶液变为白色乳浊液. Zn^{2+} 溶入溶液, 而 Cu^+ 为非稳定态, 迅速与溶液中的 Cl^- 作用, 形成 Cu_2Cl_2 的络合物. 因此, 由图 2 的实验结果可看出, 在 Tyrode's 溶液中 Cu-Zn-Al SMA 处于不稳定的钝化状态而利于发生局部锌的选择性腐蚀. 在 Cu-Zn-Al SMA 脱锌过程中, 氯离子富集在脱锌腐蚀的进展面上^[10], 促进了局部脱锌的发展. 这就是 Cu-Zn-Al SMA 在 Tyrode's 溶液中发生脱锌腐蚀的主要原因. 与此同时, Cu_2Cl_2 络合物发生分解:



由于 Cu^{2+} 的析出电位高于合金腐蚀电位, 导致 Cu^{2+} 参与阴极还原反应, 以二价离子形式参与再沉积过程, 并在靠近溶解点的合金表面上沉积疏松多孔的铜:



使固相中阴极性组分增多, 促进合金脱锌的电化学过程.

在本实验中发现, Cu-Zn-Al SMA 表面化学镀镍磷后耐蚀性能显著改善(图 2). 这是由于 Cu-Zn-Al SMA 表面化学镀镍磷是非晶态结构(图 6), 非晶态是一种均匀的单相组织, 宏观上各向同性, 没有晶态金属中常见的晶界、亚晶界、位错、层错等晶体缺陷, 因而不易产生微电池作用. Ni 和 P 能大大提高非晶态 Cu 基 SMA 的抗蚀能力, 除了电化学性能均匀之外, 主要是因为改性表面形成均匀、稳定的

钝化膜, 形成一种阻碍性镀层. 加上镀层与 Cu 基 SMA 基体之间形成的 Ni-Cu 扩散层是连续坚固的, 加强了结合, 有效地将基体金属和外界腐蚀介质隔绝而达到防护作用.

3 结论

1 Cu-Zn-Al SMA 在 Tyrode's 溶液中发生脱锌腐蚀.

2 X-射线衍射分析结果表明, Cu-Zn-Al SMA 表面经化学镀镍磷后, 表面形成了非晶态镀层, 其耐蚀性能显著提高. 这是由于改性表面形成均匀、稳定的阻碍性镀层, 有效地将基体金属和外界腐蚀介质隔绝的原因.

3 化学镀镍磷的 Cu-Zn-Al SMA 随 NaCl 浓度增加、pH 值降低、环境温度升高, 阳极活性电流密度增大, 电化学溶解敏感性增强.

参考文献:

- [1] Ryhänen J, Kallioinen M, Tuukkanen J, et al. Bone modeling and cell-material interface responses induced by nickel-titanium shape memory alloy after periosteal implantation[J]. *Biomaterials*, 1999, 20(14):1309.
- [2] Otsuka Kazuhiro, Ren Xiaobing. Recent development in the research of shape memory alloys[J]. *Intermetallics*, 1999, 7(5):511.
- [3] Peirs J, Van Brussel, H Reynaerts D. An implantable drug-delivery system based on shape memory alloys[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 1997, 60:455.
- [4] Pons J, Locey F, Cesari E. Electron microscopy study of dislocations associated with thermal cycling in a CuZnAl shape memory alloy[J]. *Acta Metall. Mater.*, 1990, 38(12):2733.
- [5] Datta S, Bhunya A, Banerjee M K. Two way shape memory loss in Cu-Zn-Al alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 300:291.
- [6] Adigüzel O. Martensite ordering and stabilization in copper based shape memory alloy[J]. *Materials Research Bulletin*, 1995, 30(6):755.
- [7] Haruyuki Kawahara. Cytotoxicity of implantable metals and materials[J]. *Materia Japan*, 1992, 31(12):1033.
- [8] 梁成浩, 于洪梅, 杨大智. Cu 基形状记忆合金在生理盐水中的缝隙腐蚀[J]. *北京科技大学学报*, 1996, 18(增刊):1.
- [9] 郭海霞, 梁成浩. Cu-Zn-Al 形状记忆合金的缝隙腐蚀[J]. *稀有金属材料与工程*, 2001, 30(1):27.
- [10] 杨武. 金属的局部腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993. 316.