

一种 NiTi 合金耐蚀性能的正交试验研究

赵兴科^{1,2}, 王 中¹, 蔡 伟¹, 赵连城¹

(1. 哈尔滨工业大学材料学院 哈尔滨 150001)

(2. 哈尔滨工业大学威海分校 威海 264200)

摘 要 通过正交试验研究了热处理及化学处理对冷轧 NiTi 合金耐蚀性的影响. 结果表明, 酸洗及硝酸钝化能够明显提高 NiTi 合金在 1% NaCl 溶液中的击穿电位; 退火处理能够降低 NiTi 合金的自腐蚀电位及自腐蚀电流. 约 400℃ 退火的 NiTi 合金试样的耐蚀性最好, 较冷轧态自腐蚀电流降低近一个数量级. 水煮处理略降低 NiTi 合金的自腐蚀电位与自腐蚀电流, 一定程度上提高其耐蚀性.

关键词 NiTi 合金 耐蚀性 正交试验

中图分类号 TG178 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)01-0021-03

CORROSION RESISTANCE OF A NiTi ALLOY IN 1% NaCl SALINE SOLUTION

ZHAO Xingke^{1,2}, WANG Zhong¹, CAI Wei¹, ZHAO Liancheng¹

(1. School of Material Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(2. Wei Hai Campus, Harbin Institute of Technology, Wei Hai 264200)

ABSTRACT: The effects of heat - and chemical - treatments on corrosion characteristics of a NiTi alloy in 1% NaCl saline solution are studied by orthogonal method. The results show that the break through potential may be increased by pickling and passivation. Annealing decreases the free corrosion potential and current density markedly. Decoating processing seems have no effect on the break through and repassivation potential, but slightly reduces the free corrosion potential and current density.

KEY WORDS: NiTi alloy, corrosion characteristics, orthogonal test method

NiTi 合金因其优异的形状记忆功能与超弹性、良好的力学性能和生物相容性, 近年来在医学领域作为永久植入体材料得到广泛应用^[1]. 金属材料用于生物医学的优点是良好的力学性能、易加工; 缺点是耐蚀性较差^[2]. 为满足必要的力学性能、生物相容性、灭菌等要求, 常需对医用 NiTi 合金进行多种处理, 如冷热加工与热处理^[3]、抛光^[4]、钝化及水煮等^[5], 本文研究这些工艺参数对合金耐蚀性的影响.

试验材料为 Ti-44.8Ni(mass%), 电弧熔炼后真空感应水冷铜坩埚重熔. 铸锭经 850℃, 24 h 均匀化退火, 热锻、热轧至板厚 1 mm. 经多道冷轧 - 真空退火 - 冷轧至 0.1 mm. 终态为冷轧态. 最后一道冷轧变形量约为 50%. 线切割成 5 mm × 40 mm 板条.

试样的处理顺序为退火 - 抛光 - 钝化 - 水煮.

1 试验方法

用正交方法进行试验, 因数 - 水平见表 1.

Table 1 Factors and levels of orthogonal test

Levels	Annealing temp. /℃	Annealing time/min	Passivated	Decoating	Pickling
			by nitric acid		
	A	B	C	D	E
1	—	30	N	N	N
2	300	60	Y	Y	Y
3	400				
4	500				

九五国家医学科技攻关项目(96-907-01-02)和黑龙江省科技攻关项目(G98C21-1-36)资助

收到初稿:2000-05-12;收到修改稿:2000-07-10

作者简介:赵兴科,男,1966年生,副教授

Table 2 Electrochemical parameters measured from test curves

Parameters	1	2	3	4	5	6	7	8
E_b/mV	50	223	176	150	286	7	157	50
E_{rp}/mV	-55	-80	-86	-100	-80	-198	-160	-276
E_{cr}/mV	-284	-290	-257	-310	-199	-113	203	-225
$\log(\tau_{cr}/A \cdot cm^{-2})$	-7.38	-8.55	-8.10	-7.45	-7.50	-8.25	-8.90	-8.262

退火工艺见表 1. 酸洗采用 HF-HNO₃-H₂O 溶液去除试样表面的氧化皮, 未酸洗试样用砂纸打磨. 钝化采用在室温下浸泡于 20%~40% 硝酸溶液中 30 min. 水煮处理是将试样置于蒸馏水中, 煮沸 14 h.

测试系统为 EG&G PAR273 型恒电流/恒电位仪, 利用电位台阶测试稳态阳极极化曲线, 步长 30 mV/min, 电解质为 1% NaCl 水溶液, 测试温度 37°C.

2 结果与讨论

评价材料耐蚀性的特征参数有击穿电位 E_b 、再钝化电位 E_{rp} 、自腐蚀电位 E_{cr} 及自腐蚀电流密度 i_{cr} 等, 如图 1 所示 (No. 4 试样).

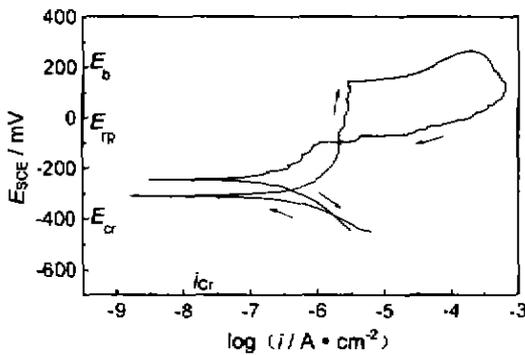


Fig. 1 Anode polarization test curve and electrochemical parameters

由试验曲线得到的各试样的特征参数见表 2.

用极差法分析各工艺因素对材料电化学特征参数的影响, 结果见表 3~表 6.

2.1 击穿电位 E_b

Table 3 Results of break through potential

E_b/mV	A	B	C	D	E
1	136	167	72	134	91
2	163	108	204	141	184
3	146				
4	103				
Range	60	59	133	7	93

由表 3 可知, 5 个工艺因素按其对击穿电位的影响程度由主到次的顺序为: C E B/A D

E_b 是处于金属的钝化电位区, 金属表面产生局部腐蚀所需要达到的最低电位, 反映材料的抗点蚀及缝隙腐蚀能力. 其值越高, 材料越不易发生局部腐蚀, 耐蚀性越好. 硝酸钝化及酸洗处理显著提高 NiTi 合金击穿电位, 因此能够提高 NiTi 合金的耐蚀性能. 退火工艺对其影响较小, 水煮处理对击穿电位几乎无影响.

2.2 再钝化电位 E_{rp}

Table 4 Results of re-passivation potential

E_{rp}/mV	A	B	C	D	E
1	-67.5	-95.2	-153.8	-127.9	-128.4
2	-93.3	-163.7	-105.2	-131	-130.5
3	-139				
4	-218				
Range	150.5	68.5	48.6	3	2.1

由表 4 可知, 5 个因素由主到次的顺序为: A B C D E

E_{rp} 是电位回扫过程中电流低于正向钝化电流 (或与正程曲线相交) 时的电位, 表明原有的局部腐蚀重新钝化, 反映材料在腐蚀介质中靠自身钝化以减少进一步腐蚀的能力. 其值越高, 材料耐蚀性越好. 从表 4 可以看出, 退火工艺对再钝化电位影响最大. 退火显著降低冷轧 NiTi 合金在 1% NaCl 水溶液中的再钝化电位, 对合金的抗点蚀性能不利.

2.3 自腐蚀电位 E_{cr}

Table 5 Results of free corrosion potential

E_{cr}/mV	A	B	C	D	E
1	-287	-236	-220	-255	-227
2	-284	-235	-250	-216	-243
3	-156				
4	-214				
Range	131	1	30	39	16

由表 5 可以看出,5 个因素的影响由主到次的顺序为:A D/C (EB)

自腐蚀电位是材料在腐蚀性介质中稳定存在的电位,反映材料的表面状态量.从表 5 可以看出,退火温度对 NiTi 合金的自腐蚀电位影响最大,退火温度为 400℃ 时具有最低的自腐蚀电位值.

2.4 自腐蚀电流 i_{cr}

由表 6 可以看出,5 个因素的影响由主到次的顺序为:A D B E C

自腐蚀电流反映材料在稳定状态介质中自然腐蚀的速度.由表 6 可以看出,随退火温度提高,自腐蚀电流减小.

从以上分析可以得出,除自腐蚀电位主要与硝酸钝化处理有关外,其它各电化学参数均主要与退火温度有关,随退火温度提高,各电位降低,而自腐蚀电流也降低,前者降低耐蚀性,后者则提高耐蚀性.综合上述分析得出结论,中温($\approx 400^\circ\text{C}$)退火的试样耐蚀性最好.

图 2 为各试样 XRD 分析结果.可以看出,未退火试样晶体不完整,存在非晶与晶体缺陷,处高能状态,电位高,自腐蚀电流大,易腐蚀;随退火温度提高,晶粒长大,晶体缺陷减少,在介质中的电位降低,腐蚀电流也降低.

Table 6 Results of free corrosion current density

$i_{cr}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	A	B	C	D	E
1	-7.965	-7.969	-8.157	-7.645	-7.994
2	-7.775	-8.125	-8.099	-8.449	-8.100
3	-7.875				
4	-8.573				
ABS(R)	-0.798	0.156	0.058	0.196	0.106

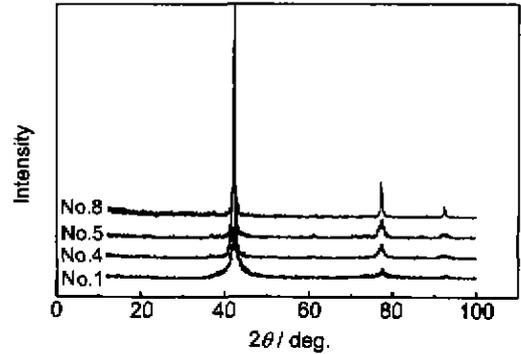


Fig. 2 XRD results of test alloys

3 结论

硝酸钝化及酸洗处理可以显著提高 NiTi 合金在 1% NaCl 溶液中的击穿电位,有利于提高该合金的耐蚀性.

退火工艺,尤其是退火温度对冷轧 NiTi 合金再钝化电位、自腐蚀电位及自腐蚀电流有较大影响.随退火温度升高,合金各特征电位与自腐蚀电流均降低.约 400℃ 退火时 NiTi 合金的耐蚀性最好.

水煮工艺对 NiTi 合金在 1% NaCl 溶液中的击穿电位和再钝化电位无影响,但略能降低该合金的自腐蚀电位与自腐蚀电流,一定程度上提高合金的耐蚀性.

参考文献:

- [1] Pelton A R, Stockel D, Duerig T W. Materials Science Forum, 2000, 327-328, 63
- [2] 顾汉卿,徐国凤.生物医学材料学.天津:天津科技翻译出版公司,1993.
- [3] Ford D S, White S R. Acta. Mater., 1996, 44(6):2295
- [4] Trigwell S, Selvaduray G. SMST'97, Pacific Grove, California, USA, 1997. 383
- [5] Yea - Yang Su, Ven Raman. SMST'97, Pacific Grove, California, USA, 1997. 389